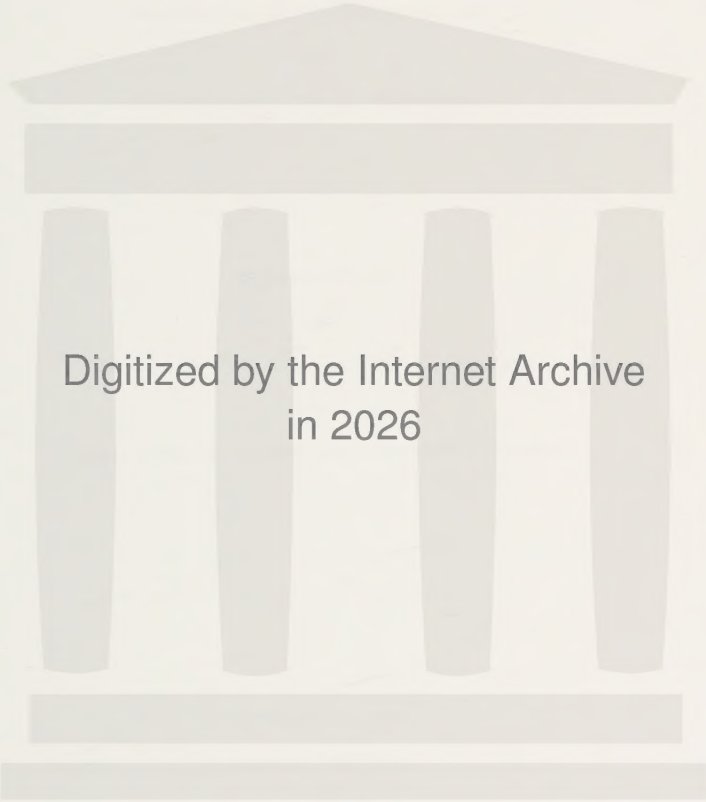


ÜBER REAKTIONEN VON BORANEN
MIT ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN:

KATALYTISCHE HYDROBORIERUNG
UND
TETRAHYDRIDOBORAT-SYNTHESEN

Detlef Männig

Diss
München
1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über Reaktionen von Boranen
mit Übergangsmetall-Komplexen :

Katalytische Hydroborierung
und
Tetrahydridoborat-Synthesen

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Detlef Männig
aus Essen
30. Juli 1985

1. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter : Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 20.8.1985

Ein Dankeschön
meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1983 bis Juni 1985 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Ihm danke ich an erster Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sein beständiges Interesse und seine großzügige persönliche Förderung.

Mein Dank gilt weiterhin

Herrn Professor Dr. Richard D. Adams,

unter dessen freundschaftlicher und stets hilfsbereiter Anleitung ich in Amerika studieren durfte und der mir alle damit verbundenen Anfangsschwierigkeiten zu Überwinden half.

Ebenfalls danke ich sehr

Herrn Professor Dr. Lesley Leiserowitz

vom Weizmann-Institut in Israel, der mich sehr herzlich aufgenommen hat und von dem ich sehr viel über Röntgenstrukturanalyse gelernt habe.

Schließlich danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre vielfältigen Hilfen. Im besonderen danke ich Frl. Dipl. Chem.A. Bittner, Herrn Dipl. Chem. P. Kölle, Herrn Dipl. Chem. D. Schlosser und Herrn Dipl. Chem. U. Wietelmann, dem ich darüber hinaus auch herzlich für gute Zusammenarbeit danke.

Für gute Ratschläge und praktische Hilfen bin ich Herrn Dr. W. Storch und Herrn Dipl. Chem. M. Schwartz, der auch das Korrekturlesen dieser Arbeit übernahm, zu Dank verpflichtet.

Durch wertvolle Diskussionen hat Dr. C.K. Narula beim Fortschritt dieser Arbeit sehr geholfen.

Außer den Professoren Adams, Leiserowitz und Nöth haben auch Frl. Dr. B. Segmüller, Frl. Dipl. Chem. E. Hanecker sowie die Herren Dr. F. Frolow, M. Steimann und J.-L. Wang, M.Sc., beim Erlernen der Erstellung von Röntgenstrukturanalysen mit viel persönlichem Einsatz geholfen.

Im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums unterstützten mich Frl. J. Lindinger sowie die Herren G. Bissinger und D. Mang.

Auch den Mitarbeitern der analytischen und spektroskopischen Abteilungen sei für ihre zuverlässige und prompte Erledigung der Untersuchungen gedankt.

Besonders danke ich auch meiner Verlobten Inge Hütter nicht nur für das Anfertigen der vielen Zeichnungen, sondern ebenfalls für viel Geduld und Verständnis während dieser Arbeit.

Ich schließe mit dem Dank an die Metallgesellschaft AG und die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die durch die Bereitstellung von Mitteln diese Arbeit förderten.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Beschreibung der Ergebnisse	3
1	Neue Darstellungsmethoden für Catecholboran und Diboran	3
1.1	Einleitung	3
1.2	Darstellung von Catecholboran	5
1.2.1	Beschriebene Darstellungsmethoden	5
1.2.2	Darstellung von Catecholboran aus 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaborolan und Lithium-aluminiumhydrid	5
1.2.3	Umsetzung von 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) mit Boran/THF	6
1.2.4	Umsetzung von 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) mit Natriumborant	8
1.3	Charakterisierung von Catecholboran	11
1.4	Diskussion der Bindungsverhältnisse in Catecholboran und 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan)	13
1.5	Darstellung von Diboran	16
1.5.1	Umsetzung von Catecholboran mit Natriumborant	16
1.5.2	Mechanismus der Reaktion	17
1.5.3	Umsetzung von 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) mit Natriumborant	18
1.6	Vergleich der Reaktionen von 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) und anderer Borate mit Natriumborant	20
2	Katalytische Hydroborierung	24
2.1	Einleitung	24
2.2	Katalytische Hydroborierung von Alkenen	25
2.2.1	Vergleich der katalytischen und der nichtkatalytischen Hydroborierung	27
2.2.2	Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydroborierung mit Wilkinsons Katalysator	28

2.2.3 Einfluß des Lösungsmittels	30
2.3 Katalytische Hydroborierung von Alkinen	32
2.4 Katalytische Hydroborierung von bifunktionellen Alkenen	34
2.4.1 Vorbemerkungen	34
2.4.2 Katalytische Hydroborierung von Alkadienen	36
2.4.3 Katalytische Hydroborierung von Alkenonen	37
2.4.4 Katalytische Hydroborierung von Alkenalen	40
2.4.5 Katalytische Hydroborierung von Alkenitrilen	42
2.4.6 Katalytische Hydroborierung von Alkenepoxiden	43
2.5 Katalytische Aktivitäten anderer Metallkomplexe	44
2.5.1 Einleitung	44
2.5.2 Testverfahren	44
2.5.3 Präparative Umsetzungen mit katalytisch aktiven Metallkomplexen	47
2.6 Katalytische Hydroborierung mit anderen Boranen	49
2.7 Vergleich der katalytischen Hydroborierung mit der katalytischen Hydrosilylierung	51
3 Umsetzungen von Boranen mit Übergangsmetall-Hydriden	54
3.1 Einleitung	54
3.2 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$	57
3.3 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$	59
3.4 Darstellung von $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	62
3.5 Röntgenstrukturanalyse von $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	64
3.5.1 Experimentelles	64
3.5.2 Diskussion der Struktur	65
3.6 Umsetzungen von Cp_2ZrH_2 und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-tert.-butyliminoboran	73
3.7 Röntgenstrukturanalyse von μ -Hydrido-bis-(η^5 -cyclopentadienyl)zirkonium-tert.-butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)amid-chlorid	77
3.7.1 Experimentelles	77
3.7.2 Diskussion der Struktur	78
3.8 Reaktionen unter Ligandenabstraktion	85

III

3.9	Umsetzungen von HCo(CO)_4 mit Boran-THF und Catecholboran	88
4	Umsetzungen von Boranen mit "nicht-klassischen" Mehrfachbindungssystemen	89
4.1	Umsetzungen mit Übergangsmetall-Carben-Komplexen	89
4.2	Umsetzungen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen	93
4.3	Umsetzungen mit der Bor-Stickstoff-Doppelbindung	94
5	Röntgenstrukturanalysen	95
5.1	Allgemeines	95
5.2	Aluminiumchlorid-Tetramethylharnstoff, <u>I</u>	99
5.3	3,3-Biphenylen-3a,4,5,8,9,9a-hexahydro-3H-6,7-E-trans-cycloocta-a>pyrazol, <u>II</u>	104
5.4	Diphenyl(^t butyl-trimethylsilylamino)-boran, <u>III</u>	112
5.5	Bis-(dipropylamin)palladium-di(monothio-propylcarbamate), <u>IV</u>	119
5.6	Hexakis(tert.-butyl)distannoxan, <u>V</u>	123
5.7	2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-(μ-dithio-borato)-hexacarbonyl-eisen, <u>VI</u>	127
5.8	Bis(triphenylphosphin)platin(³ nonaboran(11)-triphenylphosphin), <u>VII</u>	133
5.9	3- ^t Butyl-2-tetramethylpiperidino-1,3,2-thiazaboretidin-4-thion, <u>VIII</u>	144
C	Experimenteller Teil	151
D	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	152
1	Zusammenfassung	192
2	Ausblick	194
E	Verzeichnis der Verbindungen	196
F	Literaturverzeichnis und Fußnoten	198
G	Anhang	210
	Lebenslauf	

Verwendete Abkürzungen :

R, R'	: organischer Rest
Me	: Methyl
Et	: Ethyl
Pr	: Propyl
Bu	: n-Butyl
^t Bu	: tert.-Butyl
Ph	: Phenyl
tmp	: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino
9-BBN	: 9 Bora-bicyclo(3 3 1)nonan
Cp	: Cyclopentadienyl
gem.	: geminal
h	: Stunden
min	: Minuten
s	: Singulett
d	: Dublett
t	: Triplett
q	: Quartett
HV	: Hochvakuum
IR	: Infrarotspektrum
MS	: Massenspektrum
LM	: Lösungsmittel
RT	: Raumtemperatur
Sdp.	: Siedepunkt
Schmp.	: Schmelzpunkt
Zers.	: Zersetzungspunkt

A Einleitung und Aufgabenstellung

Die Reaktionen von Übergangsmetall-Komplexen mit höheren Boranen und Carboranen bzw. deren Anionen führen zu einer gut untersuchten Stoffklasse mit vielen hunderten Vertretern ¹⁾. Auch gibt es mittlerweile davon über einhundert Röntgenstrukturen. Es ist gelungen, in die zunächst unüberschaubar erscheinende Strukturvielfalt durch die Anwendung verschiedener Theorien, insbesondere der Wade'schen Regeln, eine Systematik zu bringen, die die Bindungsverhältnisse erklärt und gezielte Synthesen ermöglicht ²⁾.

Für Reaktionen von einfachen Boranen wie $H_3B \cdot \text{Donor}$ oder HBR_2 mit Übergangsmetall-Komplexen gibt es dagegen nur Einzelbeispiele. Unter anderem wurden berichtet

- Adduktbildung durch freies Elektronenpaar am Liganden ³⁾ oder am Metall ⁴⁾
- Bildung von Metallaboranen ⁵⁾
- Oxidative Addition der Bor-Wasserstoff-Bindung ⁶⁾
- Tetrahydridoborat-Bildung ⁷⁾
- Hydroborierung einer Metall-Metall-Doppelbindung ⁸⁾
- Reduktion einer Carbin-Einheit ⁹⁾.

Um auch in einige dieser Reaktionen eine Systematik zu bringen, wurden die vier zuletzt genannten Reaktionen genauer untersucht.

- Die 1975 beschriebene oxidative Addition der Bor-Wasserstoff-Bindung führt zu einer Verbindung mit der Struktureinheit $M-BR_2$. Von diesen als "Boryle" bezeichneten

Komplexen gab es eine Reihe von Veröffentlichungen ¹⁰⁾, jedoch keine nach 1970. Insbesondere gibt es bisher noch keine Röntgenstrukturanalyse. Versuche, diese Metall-Boryle auf neuen Wegen darzustellen, schlugen fehl (siehe Anhang).

Die Vermutung, daß die oxidative Addition einen Teilschritt in einem Zyklus der katalytischen Hydroborierung darstellt, sollte bestätigt werden (Kap. 2).

Weiterer Untersuchungsgegenstand der Arbeit waren die Fragen

- ob die Tetrahydridoborat-Bildung aus Hydriden und Boranen auch bei Übergangsmetallhydriden ein generelles Syntheseprinzip darstellt (Kap. 3)

- ob die berichtete Hydroborierung einer Osmium-Osmium-Doppelbindung ein Einzelfall ist oder ob sich auch andere Metall-Metall-Mehrfachbindungen hydroborieren lassen (Kap. 4.2)

- ob auch Übergangsmetall-Carben-Komplexe mit Boranen reagieren und zu vergleichbaren Produkten wie bei der Carbin-Reaktion führen (Kap. 4.1)

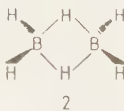
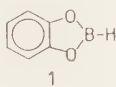
Da bei sehr vielen Reaktionen Catecholboran zum Einsatz gelangt, ist der Ausgangspunkt der Arbeit, die herkömmliche unbefriedigende Synthese zu verbessern, um Catecholboran in größeren Mengen und preisgünstig verfügbar zu machen (Kap. 1).

B Beschreibung der Ergebnisse

1 Neue Darstellungsmethoden für Catecholboran und Diboran

1.1 Einleitung

Seitdem Catecholboran, 1,3,2-Benzodioxaborolan, 1, als Hydroborierungsmittel erkannt wurde ¹¹⁾, hat es als vielseitiges Reduktionsmittel breite Anwendung gefunden. Es reduziert Sulfoxide zu Sulfiden, überführt Alkene und Alkine in Alkyl- und Alkenylboronsäuren, und Alkohole werden aus Aldehyden, Ketonen, Epoxiden, Carbonsäuren und Säurechloriden erhalten. Schließlich lassen sich mit ihm Alkane aus Alkenen oder Tosylhydrazonen darstellen ¹²⁻¹⁵⁾.



Trotz dieser Vielseitigkeit werden normalerweise andere Borane wie Boran-Dimethylsulfid oder Boran-Tetrahydrofuran als Hydroborierungsmittel vorgezogen, obwohl 1 leicht zu handhaben ist und seine Monofunktionalität eine gute Reaktionskontrolle ermöglicht. Ein Grund dafür ist wohl der, daß 1 bislang nur schwierig und in mäßiger Ausbeute darzustellen und zu isolieren war. Da im Zusammenhang mit der in Kap. 2 beschriebenen Hydroborierung, aber auch in vielen anderen Reaktionen hauptsächlich 1 eingesetzt wurde, galt es, eine effektivere Synthese für 1 zu entwickeln.

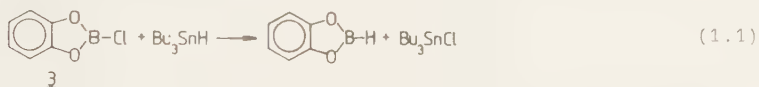
Bei diesen Versuchen trat Diboran, 2, als Nebenprodukt auf. Diese Beobachtung regte zur Entwicklung einer neuen Diboran-Synthese an, denn die Darstellung von reinem 2 ist wesentlich aufwendiger als die von Lösungen oder gar von Boran-Addukten ¹⁶⁾. Es muß beispielsweise aufwendig aus gasförmigem BF_3 und NaBH_4 dargestellt werden ¹⁷⁾.

Verwendung findet gasförmiges Diboran unter anderem als Reduktionsmittel, als Polymerisationskatalysator und zur Dotierung von Halbleitern, insbesondere Ge und Si ¹⁸⁾.

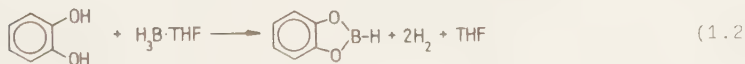
1.2 Darstellung von Catecholboran

1.2.1 Beschriebene Darstellungsmethoden

Erstmals wurde 1 durch die Reaktion (1.1) aus 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaborolan, 3, in 42 proz. Ausbeute erhalten ¹⁹⁾ :

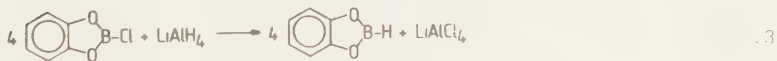


Eine gängigere Darstellungsmethode beruht auf der Reaktion nach (1.2) ¹¹⁾ :



Diese Methode hat allerdings den Nachteil, daß zwei von drei Äquivalenten Hydrid als H_2 verloren gehen. Außerdem bereitet die Trennung von 1 und THF Schwierigkeiten; dieses sind Ursachen für nur mäßige Ausbeuten an reinem 1.

1.2.2 Darstellung von Catecholboran aus 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaborolan und Lithium-aluminiumhydrid

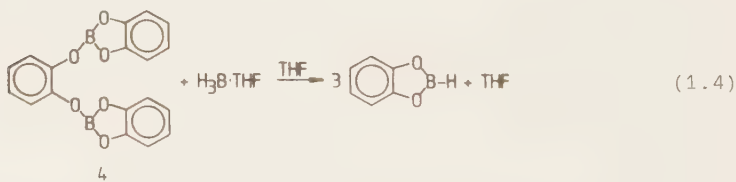


Bei der Verwendung von LiAlH_4 in Et_2O anstelle von Bu_3SnH nach (1.3) wurde eine Ausbeute von nur 19 % erzielt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte das Entstehen von mindestens fünf Bor-Spezies an. Die erzielte Ausbeute ist

vergleichbar mit der von 17 %, die bei der Darstellung von 4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan (vgl. Kap. 2.9) aus der 2-Chloro-Verbindung und LiAlH_4 erhalten wurde ²⁰).

1.2.3 Umsetzung von 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) mit Boran/THF

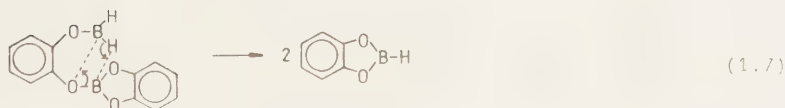
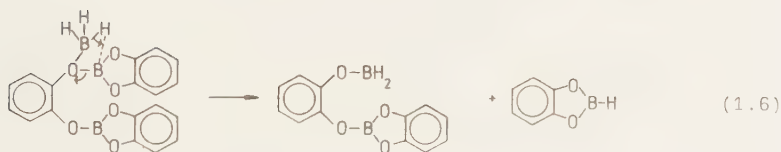
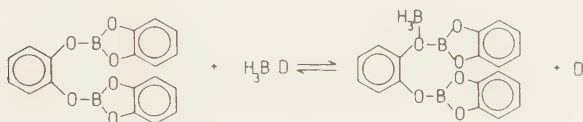
2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan), 4, ist leicht und in hoher Ausbeute aus Brenzkatechin und Borsäure oder B_2O_3 mit Toluol oder Benzol in einem Wasserabscheider darstellbar. Läßt man 4 bei RT mit H_3B /THF reagieren, so erhält man nach 30 h (Verfolgung der Reaktion durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie) in Lösung quantitativ 1 nach



Wie bei (1.2) ergab sich auch hier das Problem der Trennung von 1 und THF (Ausbeuten an isoliertem 1 : 40 - 70 %) ⁺. Die Verwendung von $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ anstelle von H_3B /THF brachte keine Verbesserung; die Verfolgung der Reaktion mit Hilfe der ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigte eine Umsetzung von nur 60 % nach 7 d.

+ Literaturwerte nach (1.2) : 80 % ¹¹), 70 - 80 % ¹³), 50 % ¹⁴)

Wenn als erster Reaktionsschritt die Säure-Base-Gleichgewichtsreaktion (1.5) mit anschließender zweifacher Hydrid-Übertragung (1.6) und (1.7) angenommen wird, so ist die geringere Reaktivität von $\text{H}_3\text{B-SMe}_2$ mit der stärkeren BS-Bindung im Vergleich zur BO-Bindung im THF-Addukt ²¹⁾ zu erklären.



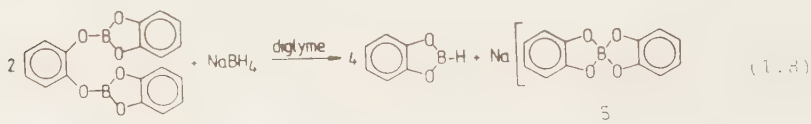
Eine Adduktbildung als erster Schritt statt Hydridabstraktion, wie bei der Reaktion von 1 mit BH_4^- (Kap. 1.5.2) ist plausibel, da zum einen auch Trialkylborane ¹¹⁾ und BCl_3 ²²⁾ mit 4 zu den entsprechenden 2-substituierten 1,3,2-Benzodioxaborolanen reagieren und zum anderen instabile Spezies wie $(\text{CH}_2)_4\text{OBH}_2^+$ bei einer Hydridabstraktion postuliert werden müssen.

1.2.4 Umsetzung von 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) mit Natriumbororat

Da die Umsetzung von 4 mit H_3B/THF langsam verläuft und zudem das Trennproblem bleibt, wurde nach einem anderen Darstellungsverfahren gesucht, das diese Nachteile nicht aufweist. In diesem Zusammenhang wurde die Reaktion von 4 mit $NaBH_4$ untersucht.

In Reinsubstanz reagieren 4 und $NaBH_4$ selbst bei 250 °C nicht miteinander (4 ist bei dieser Temperatur flüssig). Auch wenn die Komponenten in Benzol unter Rückfluß erhitzt werden, tritt keine Reaktion ein.

Im Gegensatz dazu bildet sich 1 neben Natrium bis-(ortho-phenylendioxy)borat, 5, in 97 proz. Ausbeute aus Lösungen der Komponenten in Diethylenglycoldimethylether (diglyme) nach



Hier besteht allerdings das Problem, daß 1 überhaupt nicht vom Lösungsmittel getrennt werden kann : bei der Destillation erhält man Lösungen von 1 in diglyme. Auf die Verwendung eines höher siedenden Ethers wie Tetraethylenglycoldimethylether (tetraglyme) wurde aus Kostengründen verzichtet ⁺.

+ Sowohl bei der Darstellung von Catecholboran als auch bei der Darstellung von Diboran und der katalytischen Hydroborierung (Kap. 2) werden Kostenvorteile diskutiert, da diese Verfahren zu Patenten entwickelt wurden

Daher wurde die Reaktion von 4 mit NaBH_4 in dem niedrig siedenden Diethylether untersucht, in dem NaBH_4 allerdings schwerlöslich ist. Die Ergebnisse sind in Tab. 1.1 zusammengefaßt.

Tab. 1.1 Darstellung von Catecholboran aus NaBH_4 und 4 in Diethylether

	NaBH_4	<u>4</u>	Aktivator	Et_2O	Mole NaBH_4 /l	Reaktionsdauer	Ausbeute	Methode ^{a)}
1)	10.1 g 270 mmol	185.0 g 530 mmol	5 % LiCl	400 ml	1.3 m	55 h	99.0 g 78 %	A
2)	2.4 g 64 mmol	44.2 g 128 mmol	7 % LiCl	200 ml	0.3 m	48 h	21.6 g 71 %	A
3)	2.2 g 59 mmol	29.2 g 84 mmol	-	150 ml	0.4 m	110 h	5.4 g 27 %	B
4)	2.3 g 61 mmol	42.3 g 122 mmol	5 % LiBr	100 ml	0.6 m	33 h	18.0 g 62 %	B
5)	3.8 g 100 mmol	69.5 g 201 mmol	10 % LiBr	150 ml	0.7 m	40 h	31.9 g 66 %	B
6)	12.1 g 320 mmol	221.3 g 640 mmol	10 % LiBr	250 ml	1.3 m	24 h	101.3 g 66 %	A
7)	10.8 g 286 mmol	197.9 g 572 mmol	-	300 ml	1.0 m	63 h	26.1 g 19 %	A

a) A = Mahlen der Komponenten in einer Stahlkugelmühle bei RT

B = Erhitzen der Komponenten unter Rückfluß

Aus den Ergebnissen lassen sich die Schlußfolgerungen ziehen :

- Ohne Aktivator, der durch Metathese die Löslichkeit des Boranates erhöht ²³⁾, werden nur schlechte Ausbeuten erzielt (3 und 7)
- LiBr scheint die Umsetzung etwas mehr zu beschleunigen als LiCl, welches weniger löslich in Et₂O als LiBr ist (1 und 6), doch erreichen größere Mengen LiBr nicht schnellere Umsetzung (4 und 5)
- Die aktivierende Mahlung des Reaktionsgemisches ist dem Erhitzen unter Rückfluß überlegen (5 und 6).

1.2.5 Diskussion der Synthesen von Catecholboran

Es wurden drei neue Darstellungsmethoden für 1 ausgearbeitet. Werden lediglich Lösungen von 1 benötigt, so empfiehlt sich die Reaktion von 4 mit H₃B/THF oder, wenn dieses nicht zur Verfügung steht, von 4 mit NaBH₄ in diglyme.

Wird reines 1 benötigt, sollte die Darstellung über NaBH₄ und 4 mit LiCl oder LiBr als Aktivator in Diethylether und in einer Stahlkugelmühle erfolgen (längeres Mahlen als 55 h dürfte die Ausbeute nicht wesentlich erhöhen, da ein ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach dieser Zeit praktisch kein 4 mehr anzeigt), nötigenfalls durch Erhitzen unter Rückfluß.

Es sollte beachtet werden, daß bei den Umsetzungen geringe Mengen von 2 entstehen (Kap. 1.5).

1.3 Charakterisierung von Catecholboran

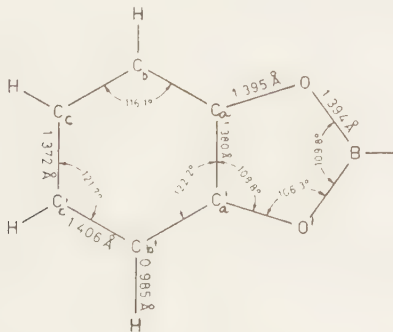
Es gibt in der Literatur eine größere Zahl von Berichten über Eigenschaften von 1. Da diese aber nur vereinzelt aufgeführt werden, erscheint eine Zusammenfassung sinnvoll.

Es wurden berichtet :

<u>Schmelzpunkt</u>	10 - 12 °C ¹³⁾
<u>Siedepunkt</u>	76 - 77 °C/100 Torr ¹¹⁾ , 88 °C/156 Torr ¹⁹⁾
<u>Brechungsindex</u>	n_D^{20} 1.5070 ¹¹⁾
<u>IR-Daten</u>	2680, 1465, 1235, 1130, 740 cm^{-1} ¹¹⁾
<u>MS-Daten</u>	<70eV, m/e (rel. Intensität)> : 121 (10), 120 (100), 119 (33), 92 (15), 91 (14), 64 (24), 63 (18), 62 (6) ¹¹⁾

Absorptionsspektrum Ein elektronisches Absorptionsspektrum in der Gasphase ergab Planarität des Moleküls im Grundzustand wie im angeregten Zustand ²⁴⁾

Röntgenstrukturanalyse Es wurde eine Röntgenstrukturanalyse des 2-Phenyl-Derivates angefertigt ²⁵⁾ (durch den Mittelpunkt der Verbindungslinien von $\text{C}_c-\text{C}_c'$ und $\text{C}_a-\text{C}_a'$ sowie durch B führt eine kristallographische Spiegelebene) :



Die Bezeichnung der Atome wird in späteren Diskussionen beibehalten.

^1H -NMR-Daten wurden noch nicht beschrieben. Das Spektrum zeigt ein für ortho-disubstituierte Benzole typisches spiegelbildsymmetrisches Multipllett ²⁶⁾ bei 7.39 - 7.15 ppm (Aromat, 4H). Ausserdem weist es ein durch die Kopplung mit ^{11}B ($I = 3/2$) breites Multipllett der Intensitätsverteilung 1 : 1 : 1 : 1 bei 4.8 ppm auf (Hydrid, 1H). Die Kopplungskonstante beträgt etwa 189 Hz (Lösungsmittel CD_2Cl_2).

^{11}B -NMR-Daten Berichtet wurden chemische Verschiebungen von 29.9 ²⁷⁾ (C_6D_6 oder CDCl_3) und 29.0 ppm (C_6D_6) ²⁸⁾.

Eigene Messungen sind unter 1.4 beschrieben. Die Halbhöhenbreite beträgt 70 Hz, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 192$ Hz.

^{13}C -NMR-Daten Die berichteten Verschiebungen betragen 147.9 (C_a, C_a'), 123.2 (C_c, C_c') und 112.9 ppm (C_b, C_b') in C_6D_6 oder CDCl_3) ²⁷⁾. Eigene Messungen ergaben 147.8, 123.1 und 112.8 ppm in C_6D_6 und 148.2, 123.7, 113.3 ppm in CD_2Cl_2 .

^{17}O -NMR-Daten Der in der Literatur mit 159.0 ppm angegebene Wert für die ^{17}O -Verschiebung ²⁸⁾, der gegenüber Benzodioxol um 77 ppm zu tieferem Feld verschoben ist, wird durch die starke B-O(pp) $_{\pi}$ -Wechselwirkung erklärt. Die Halbhöhenbreite beträgt 120 Hz. Eigene Messungen ergaben eine Verschiebung von 124.9 ppm mit $h_{1/2} = 130$ Hz.

1.4 Diskussion der Bindungsverhältnisse in Catecholboran und 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan)

1 und 4 weisen ungewöhnliche Reaktivitäten gegenüber den verwandten Verbindungen HB(OR)_2 bzw. B(OR)_3 auf. So reagiert 4 mit $\text{H}_3\text{B/THF}$ zu 1 nach (1.4), während die meisten, auch zyklische, Dialkoxyborane HB(OR)_2 umgekehrt in B_2H_6 und B(OR)_3 zerfallen ²⁹⁾. Weiterhin reagiert 4 mit NaBH_4 in einem ersten Schritt nach (1.8) zu 1, welches in einem weiteren Schritt nach (1.9) zu 2 reagiert (Kap. 1.5.1). Alle diese Reaktionen können nur mit einer wesentlich höheren Lewis-Acidität des Bor-Atoms in 1 und 4 erklärt werden. Dagegen stünde die von mehreren Autoren ^{24,27,30)} erwähnte 6π -Aromatizität der benzanellierten Dioxaborolan-Einheit, die die Elektronendichte am Bor-Atom durch p_π - p_π -Wechselwirkung erhöht. Offensichtlich überwiegen jedoch die beiden entgegengesetzten Effekte, nämlich Abschirmungsverlust durch Einbindung des Bors in einen Fünfring -Tiefeldverschiebung eines Dioxaborolans (Fünfring) um etwa 5 ppm gegenüber einem Dioxaborinan (Sechsring) im ^{11}B -NMR-Spektrum ²⁷⁾ - sowie elektronenziehende Wirkung des Aromaten ³¹⁾.

Die ^{11}B -Verschiebung von 1 gibt dieses nur eingeschränkt wieder. In nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie Hexan/ C_6D_6 , C_6D_6 und CD_2Cl_2 liegt die Verschiebung mit 28.7, 28.7 und 28.8 ppm nur geringfügig zu tieferem Feld gegenüber 4,5-disubsti-

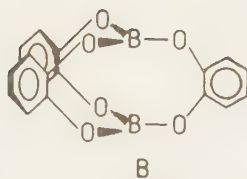
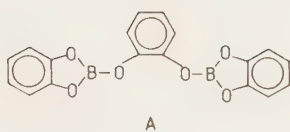
tuieren 1,3,2-Dioxaborolanen mit 25.8 - 27.5 ppm ³²).

Während diese Verschiebungen weitgehend konzentrationsunabhängig sind, zeigt sich eine Abhängigkeit der ¹¹B-Verschiebung von der Konzentration in THF/C₆D₆. In verdünnter Lösung (etwa 10 Vol. %) liegt das ¹¹B-Signal bei 26.4 ppm, in konzentrierter Lösung (etwa 50 Vol. %) dagegen bei 27.4 ppm. Dieses läßt auf eine schwache Assoziation schließen, was vermutlich auch der Grund für die Schwierigkeit der destillativen Trennung von 1 und THF ist (Kap. 1.2.3). In Et₃N, mit dem 1 ein Addukt bildet ²⁷) liegt die Verschiebung bei 10.4 ppm.

Deutlicher wird der Abschirmungsverlust beim Vergleich der ¹¹B-NMR-Daten von 4 und Trialkoxy- bzw. Aroxyboranen. Hier beträgt der Unterschied etwa 5 ppm ^{33,34}), welches die Reaktivitäten B(OMe)₃ < B(OPh)₃ << 4 gegenüber NaBH₄ gut erklären kann.

Am auffälligsten wird die Kombination von Fünfring-Effekt und elektronenziehendem Aromaten beim Vergleich der ¹¹B-Verschiebungen von 5 und anderen Tetraalkoxy- bzw. aroxyboraten, bei denen aufgrund der Tetrakoordinierung des Bors der Delokalisierungseffekt wegfällt. Hier ist das Borsignal in 5 mit 14.5 ppm (in diglyme) um nicht weniger als 12 ppm gegenüber B(OPh)₄⁻ oder B(OMe)₄⁻ zu tieferem Feld verschoben ^{33,34}).

Abschließend stellt sich die Frage, ob 4 tatsächlich in der bisher immer angenommenen Struktur A vorliegt oder vielleicht als dazu isomeres B.

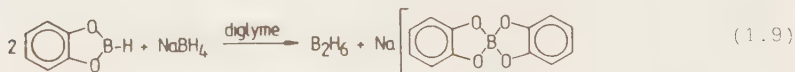


Ein Hinweis auf die Struktur A ergibt sich bereits aus der ^{11}B -Verschiebung von 22.9 ppm (in CDCl_3), welche mit der Verschiebung von 23.0 ppm für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BOC}_2\text{H}_5$ ³³⁾ gut übereinstimmt. Weiterhin sollte Struktur A aus entropischen und bindungstheoretischen Gründen bevorzugt sein, da zum einen bei A eine Delokalisierung der Elektronen im Fünfring möglich ist und zum anderen in Struktur B thermodynamisch ungünstige 10-gliedrige Ringsysteme auftreten würden. Hierauf wurde bereits an anderer Stelle hingewiesen ³⁵⁾. Einen endgültigen Aufschluß bietet das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung. Bei Struktur A mit der Symmetrie C_2 oder C_{2v} sind zwei Signalgruppen für den Benzolring zu erwarten, für Struktur B mit der Symmetrie D_{3h} nur eine. Tatsächlich zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum (in CDCl_3) von 4 drei Signalpaare, deren Intensitäten jeweils 2 : 1 betragen, nämlich bei 147.7 und 143.0 (C_a, C_a'), 122.6 und 125.1 (C_c, C_c'), 112.2 und 121.4 ppm (C_b, C_b'). Damit ist Struktur B in Lösung eindeutig ausgeschlossen.

1.5 Darstellung von Diboran

1.5.1 Umsetzung von Catecholboran mit Natriumboranat

Bei allen Reaktionen von NaBH_4 mit 4 zur Darstellung von 1 trat in geringen Mengen 2 auf. Die Reaktion verläuft demnach nicht ausschließlich nach (1.8). Dies ist darauf zurückzuführen, daß 1 mit NaBH_4 unter Bildung von 2 reagiert :



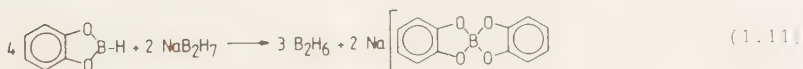
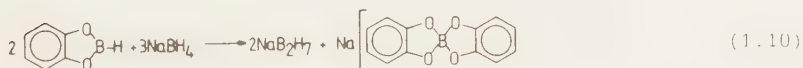
Diese Reaktion, in diglyme durchgeführt, kann zur Darstellung von 2 angewendet werden. Die Ausbeute an reinem, gasförmigem 2 liegt bei 74 % ⁺. 5 (Ausbeute 96 %) ließ sich durch Vergleich des IR- und des ¹¹B-NMR-Spektrums mit den entsprechenden Spektren einer authentischen Probe, die aus Brenzkatechin und NaBH_4 dargestellt wurde ³⁶⁾, charakterisieren.

+ Wird nicht erhitzt, wie im Versuchsteil beschrieben, sondern läßt man über Nacht rühren und absorbiert das entstehende 2 in Aceton, so erhält man durch Titration 37.8 mmol B; dies entspricht einer Ausbeute von 86 % (5.32 g <44 mmol> 1 in 25 ml diglyme zu 0.84 g <22 mmol> NaBH_4 in 15 ml diglyme)

1.5.2 Mechanismus der Reaktion

Erhöht man das Verhältnis von NaBH_4 zu 4, so erniedrigt sich die Ausbeute von 1, während mehr Diboran entsteht. Wenn z.B. das Verhältnis von NaBH_4 zu 4 von 1 : 2 auf 1 : 1 erhöht wird, so ändert sich das Verhältnis von 1 zu 5 von 77 : 23 nach 51 : 49 (aus ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösungen). Dies stimmt mit den berechneten Werten von 80 : 20 und 50 : 50 gut überein.

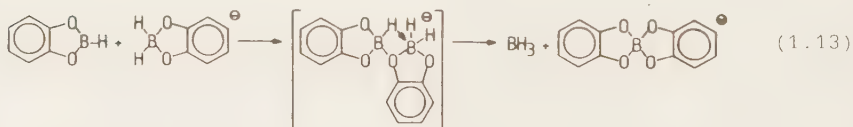
2 wird erst frei, wenn kein Überschuß von NaBH_4 in der Lösung vorliegt. Daher bleibt es unter der Stöchiometrie von (1.10) chemisch als Heptahydridodiborat in Lösung gebunden. Die Reaktion nach (1.10) verläuft schnell, die nach (1.11) langsam. Als Summe von (1.10) und (1.11) ergibt sich naturgemäß (1.9).



Die Reaktionen zeigen, daß 1 und 4 vergleichsweise starke Lewisäuren sind (wie schon unter Kap. 1.4 diskutiert), die Hydrid von BH_4^- abstrahieren können. Man erwartet als ersten Schritt der Reaktion von 1 mit NaBH_4 Hydridabstraktion unter Bildung von BH_3 gemäß (1.12); letzteres wird von NaBH_4 als NaB_2H_7 gebunden ³⁷⁾.



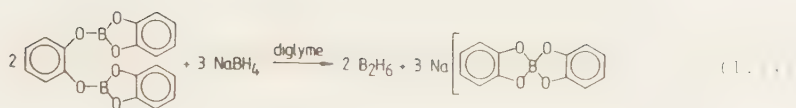
Die vorübergehende Bildung des Dihydro-catecholataborates, 6, konnte allerdings ^{11}B -NMR-spektroskopisch nicht festgestellt werden. Offensichtlich reagiert es gemäß (1.13) schneller als BH_4^- mit 1 :



Die einzige andere Spezies, die im ^{11}B -NMR-Spektrum der diglyme-Lösung außer NaBH_4 ($\delta^{11}\text{B}$ -41.0, Quintett, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 81 \text{ Hz}$), NaB_2H_7 ($\delta^{11}\text{B}$ -22.7, Quartett, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 103 \text{ Hz}$ bei 0°C), 1 ($\delta^{11}\text{B}$ 28.6, Dublett, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 192 \text{ Hz}$) und 5 ($\delta^{11}\text{B}$ 14.2, Singulett) zu erkennen ist, weist ein schwaches Dublett (<1 %) bei -15.2 ppm auf, welches auf ein Monohydridoborat hinweist.

1.5.3 Umsetzung von 2,2'-ortho-Phenylene-dioxy-bis-(1,3,2-dioxaborolan) mit Natriumboratan

Nach den bisherigen Ergebnissen sollte sich 2 auch direkt aus 4 und NaBH_4 nach (1.14) darstellen lassen. (1.14) stellt nämlich die Summe aus (1.8) und (1.9) dar.



Reaktion (1.14) hat große formale Ähnlichkeit mit der gängigen Synthese von 2 ⁴²⁾ aus BF_3 in Form des Etherates und NaBH_4 nach (1.15). Auch diese Reaktion verläuft über Teilschritte, nämlich (1.16) und (1.17)



Als Nachteile der Reaktion (1.15) sind der im Vergleich zu 4 wesentlich höhere Preis von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und die Verunreinigung von 2 mit geringen Mengen Et_2O zu nennen. Die Ausbeuten von 90 % und Reaktionszeiten von 5 h begünstigen andererseits diese Darstellungsmethode unter Umständen.

Bei der Reaktion von 4 mit NaBH_4 wird nämlich zwar reines, gasförmiges Diboran erhalten; problematisch ist allerdings, daß die Reaktion langsam verläuft. Erhitzt man die Lösung, um die Reaktion zu beschleunigen, bildet sich nach (1.18)

NaB_3H_8 als Nebenprodukt, erkennbar im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ($\delta^{11}\text{B}$ 29.6, Nonett, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 37 \text{ Hz}$ ³⁸⁾).

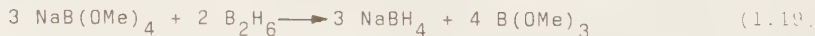
Die Ausbeute an 2 bei der Umsetzung nach (1.14) betrug somit nur 59 %. Diese wird sich durch längere Reaktionszeiten bei niedrigeren Temperaturen verbessern lassen.



1.6 Vergleich der Reaktionen von 2,2'-ortho-Phenylen-dioxy-bis-(1,3,2-dioxaborolan) und anderer Borate mit Natriumboratanat

Reaktionen, die den vorstehend beschriebenen vergleichbar wären, wurden mit Methylborat oder Phenylborat in diglyme bei Temperaturen bis 200 °C nicht beobachtet ³⁹⁾. Nur mit Phenylborat wurde BH_3 aus NaBH_4 in Triethylamin als Lösungsmittel freigesetzt und als $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NEt}_3$ isoliert (20 h, 200 °C, 73 % Ausbeute). Die etwas größere Reaktivität von B(OPh)_3 im Vergleich zu B(OMe)_3 wurde mit dessen stärkerer Lewis-Acidität erklärt. Demnach sind 1 und 4 noch stärkere Lewis-Säuren (vgl. Kap. 1.4).

Obwohl Ashby ³⁹⁾ keine Reaktion von B(OMe)_3 mit NaBH_4 in diglyme beobachtete, gibt es mehrere Patente, die die Entstehung von HB(OMe)_2 bei der Reaktion von B(OMe)_3 oder $(\text{MeOBO})_3$ mit NaBH_4 in Polyethern beschreiben ⁴⁰⁾. Andererseits ist die Synthese von NaBH_4 aus NaB(OMe)_4 und 2 nach (1.19) ein technisch durchgeführtes Verfahren, die der Umkehr der Reaktion (1.11) entspricht.

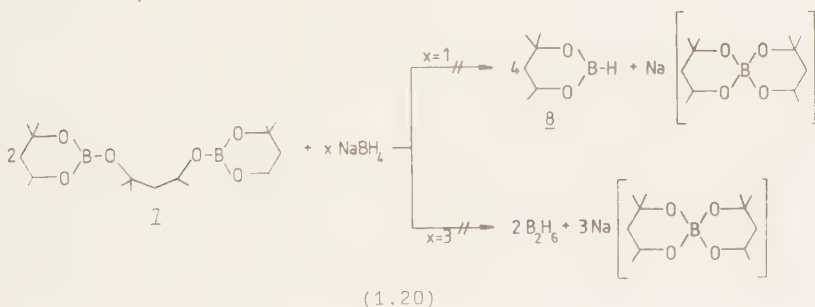


Bei (1.19) entstand NaBH_4 als unlösliches Produkt und das Borat wurde entfernt. Daher kann die Reaktion von NaBH_4 und B(OR)_3 auf der einen Seite und 2 oder HB(OR)_2 und NaB(OR)_4 auf der anderen Seite am besten als Gleichgewicht beschrieben werden, wobei die Produktverteilung stark von den Reak-

tionsbedingungen abhängt.

Für das völlige Verschieben des Gleichgewichtes auf die Seite von Diboran und Borat im Falle der Reaktion von 4 mit NaBH_4 nach (1.14) können neben dem Entfernen von 2 aus dem Gleichgewicht auch die unter 1.4 beschriebenen elektrophilen Effekte (Erhöhung der Lewis-Acidität durch Resonanz der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit den π -Elektronen des Benzolringes und dadurch verminderte p_π - p_π -Rückbindung zum leeren p_z -Orbital des Bors) sowie der Chelateffekt verantwortlich gemacht werden.

Es lag daher nahe zu untersuchen, ob der Chelateffekt allein ausreicht, um eine Verschiebung des Gleichgewichts herbeizuführen. Es wurde daher 2-Methyl-2,4-pentandiol-bisborat, 7, mit NaBH_4 nach (1.20) umgesetzt :



Dieses spezielle Borat wurde gewählt, weil zum einen das der Darstellung zugrundeliegende Diol, 2-Methyl-2,4-pentandiol pro Mol nur etwa 1/8 von Brenzkatechin kostet, zum anderen 7 ebenfalls leicht aus dem Diol und Borsäure oder B_2O_3 darstellbar ist und schließlich das vielleicht entstehende Boran, 4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan, 8, eines der wenigen auch bei höheren Temperaturen stabilen Dialkoxyborane ist ²⁰).

Daß dieses Borat weniger acid als 4 ist, zeigt schon die um 5.6 ppm zu höherem Feld liegende ^{11}B -Resonanz im Vergleich zu 4.

Bei mehrstündigem Erhitzen der Komponenten nach (1.20) trat selbst bei 165 °C in diglyme praktisch keine Reaktion ein (Verfolgung durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie) ⁺.



Auch eine Komproportionierung von 7 mit H_3B/THF nach (1.21) konnte nicht beobachtet werden. Nach mehrtägigem Rühren der Komponenten bei RT trat nur langsame Zersetzung von H_3B/THF auf ⁺⁺.

+ 385 mg $NaBH_4$ (10.2 mmol) und 7.46 g 7 (20.2 mmol) in 20 ml diglyme, 7 h, 165 °C

++ 4.76 g 7 (12.9 mmol) und 11.1 ml einer 1.35 M H_3B/THF -lösung (15.0 mmol)

Zusammenfassend folgt, daß 4 ein ideales Reagenz zur Darstellung von 1 und 2 ist, da es günstige elektronische Effekte und den Chelateffekt vereinigt und nicht zuletzt sehr preiswert und bequem zu synthetisieren ist ⁴¹⁾.

2 Katalytische Hydroborierung ⁴³⁾

2.1 Einleitung

Die katalytische Hydrosilylierung ⁴⁴⁾, Hydrocyanierung ⁴⁵⁾, sowie andere metallkatalysierte Additionen von Element-Wasserstoff-Bindungen an ungesättigte Funktionen organischer Substrate, insbesondere an die CC-Doppel- und Dreifachbindung, sind seit längerem bekannt und besitzen auch technische Bedeutung.

Die Hydroborierung mit Hydroborierungsreagenzien wie 9-BBN ⁴⁶⁾, Disiamylboran ⁴⁷⁾, Thexylboran ⁴⁸⁾, $\text{H}_2\text{BCl} \cdot \text{OEt}_2$ ⁴⁹⁾, $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ ⁵⁰⁾ oder $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ ⁵¹⁾ bedarf wegen günstiger Reaktionsgeschwindigkeiten keiner Katalyse. Wohl aus diesem Grunde sind trotz der erheblichen Anwendungsbreite der Hydroborierung in der organischen Synthese ⁵²⁾ bisher keine katalytischen Hydroborierungen mit einfachen Boran-Derivaten ⁵³⁾ bekannt geworden. Es gibt jedoch auch eine Reihe von Hydroborierungsreagenzien geringerer Aktivität, deren Einsatzgebiet durch katalytische Aktivierung erheblich vergrößert werden könnte.

Wie nachstehend gezeigt wird, kann man Hydroborierungen durch 1 mit Wilkinsons Katalysator, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, 9, und anderen Rhodium-Komplexen katalysieren. Dadurch läßt sich die Anwendung von 1 als Hydroborierungsmittel erheblich erweitern. In diesem Kapitel werden Möglichkeiten und Grenzen der katalytischen Hydroborierung, insbesondere am Beispiel von Catecholboran, beschrieben.

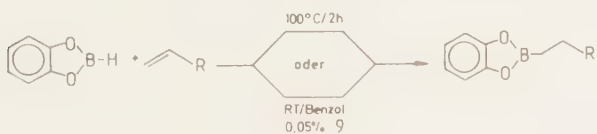
2.2 Katalytische Hydroborierung von Alkenen

2.2.1 Vergleich der katalytischen und der nichtkatalytischen Hydroborierung

Die Eigenschaft von 1, bei höheren Temperaturen Alkene zu hydroborieren, wurde von Brown ¹¹⁾ entdeckt. Die so erhältlichen 2-Alkyl-1,3,2-benzodioxaborolane wurden unter anderem von Kabalka ¹³⁻¹⁵⁾ weiter derivatisiert und in der organischen Synthese eingesetzt. Diese potentielle Vielseitigkeit wird begrenzt durch die Reaktionsbedingungen der Hydroborierung ⁺: Mischungen des Olefins und 1 werden 2 - 4 h auf 100 °C erwärmt (bei flüchtigen Alkenen in einer Ampulle).

Dadurch läßt sich die Hydroborierung mit 1 bei thermisch labilen Alkenen nicht durchführen.

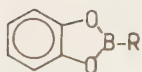
Im Gegensatz dazu können Alkene mit 1 bei Raumtemperatur und in Lösung hydroboriert werden, wenn 9 zugesetzt wird. Es genügen 0.05 Mol % zum Start der bei terminalen Alkenen exotherm ablaufenden Reaktion. (2.1) verdeutlicht dies.



+ Keine Möglichkeit der Hydroborierung in Anwesenheit reaktiverer funktioneller Gruppen, siehe Kap. 2.4.1

Die Ausbeuten bei katalysierter und nichtkatalysierter Hydroborierung sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt.

Tab. 2.1 Darstellung von 2-Alkyl-1,3,2-benzodioxaborolanen aus Alkenen und Catecholboran



R =	isolierte Ausbeuten		
	Methode A ^{a)}	Methode B	Methode C ^{b)}
1-Octyl, <u>10</u>	n. unters.	78 %	0 %
exo-Norbornyl, <u>11</u>	95 %	78 %	0 %
Cyclopentyl, <u>12</u> ,	90 %	83 %	0 %
Cyclohexyl, <u>13</u>	95 %	22 % ^{c)}	0 %
2,4,4-Trimethyl-1-pentyl, <u>14</u>	88 %	6 % ^{d)}	0 %

Methode A : 100 mmol Olefin und 110 mmol 1 bei 100 °C 2 h
Rühren, dann HV-Destillation

Methode B : 45 mmol Olefin, 45 mmol 1 und 0.05 Mol % 9 in
7.5 ml Benzol bei RT 25 min. Rühren, dann HV-Dest.

Methode C : 45 mmol Olefin und 45 mmol 1 in 7.5 ml Benzol bei
RT 25 min. Rühren, dann ¹¹B-NMR-Spektrum

a) aus Lit. 11), b) aus ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktions-
lösung, c) nach 4 d etwa 50 % Umsetzung, d) nach 2 d etwa
50 % Umsetzung

Wie Tab. 2.1 zu entnehmen ist, werden ungehinderte Alkene katalytisch sehr schnell hydroboriert. ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen vollständige Umsetzung nach kürzester Zeit an. Die im Vergleich zu den Arbeiten von Brown geringeren Ausbeuten werden auf folgende Faktoren zurückgeführt :

- kleinere Ansätze (45 mmol gegenüber 100 mmol)
- stöchiometrische Umsetzung (1 : 1 statt 1 : 1.1)
- nicht optimierte Ausbeuten (in Kap. 2.4.2 wird die katalytische Hydroborierung von Vinylcyclohexen beschrieben, wobei gegenüber der nichtkatalytischen eine etwa gleiche Ausbeute erzielt wird).

Die Geschwindigkeit der katalytischen Hydroborierung nimmt mit zunehmender Sperrigkeit des Alkens stark ab. Dieses Phänomen wird sowohl bei der katalytischen Hydrierung ⁵⁴⁾ -
 - dort wird die abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit mit der erschwerten Koordinierung des Alkens an das aktive Metallzentrum erklärt ⁵⁵⁾ - als auch bei der normalen Hydroborierung beispielsweise mit Disiamylboran ⁵⁶⁾ beobachtet.

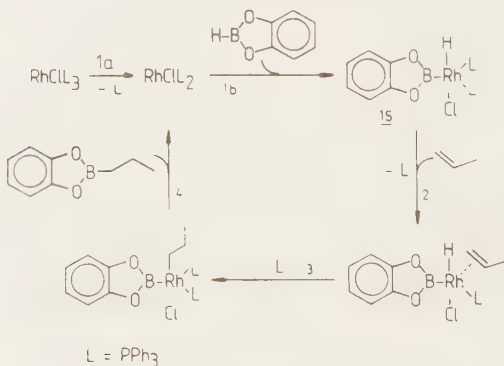
Die Geschwindigkeit der Hydroborierung von Cyclohexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten variiert stark. Es scheint, als hätten Spuren von Verunreinigungen einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch dieses Phänomen wurde bei der katalytischen Hydrierung beobachtet ⁵⁷⁾.

Ferner können substratspezifische Effekte eine Rolle spielen. So wurde gezeigt, daß der Hydrierungskatalysator $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ die Reduktion von Cyclohexen nicht beschleunigt ⁵⁸⁾.

2.2.2 Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydroborierung mit Wilkinsons Katalysator

Der Vorschlag basiert auf einer angenommenen Analogie zu dem vereinfachten Mechanismus der katalytischen Hydrierung ⁵⁹⁾ und Hydrosilylierung ⁴⁴⁾. Man muß sich allerdings darüber im klaren sein, daß dies eine sehr grobe Vereinfachung darstellt. Wie Halpern ⁶⁰⁻⁶²⁾ zeigen konnte, beschreibt der allgemein akzeptierte Mechanismus der katalytischen Hydrierung die tatsächlichen Verhältnisse nur unvollständig. Die Frage beispielsweise, ob zuerst das Olefin bindet und dann die oxidative Addition der BH-Bindung stattfindet oder umgekehrt, muß offen bleiben. Dennoch gibt es experimentelle Belege, die den nachfolgenden Mechanismus unterstützen :

Schema 2.1 Katalytische Hydroborierung



Für die Teilschritte gibt es folgende Belege :

Schritt 1a : 9 ist in Lösung teilweise dissoziiert. Bei längerem Rühren in Lösung fällt $\left[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2 \right]_2$ aus ⁶³⁾.

Schritt 1b : Die oxidative Addition der BH-Bindung von 1 an 9, die bereits 1975 beschrieben wurde ⁶⁾, ist genauer untersucht worden. Die Verbindung Hydrido-chloro-(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)bis-triphenylphosphin-rhodium(III), 15, kann in 57 proz. Ausbeute aus 1 und 9 in Benzol isoliert werden. 1 ist nur sehr locker an das Rhodium-Zentrum gebunden. Dies äußert sich dadurch, daß im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung überschüssiges 1 nicht mehr zu einem Dublett mit $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 192 \text{ Hz}$ aufspaltet, sondern im ^1H -gekoppelten Spektrum nur noch verbreitert auftritt, was auf einen Austausch zwischen gebundenem und freiem 1 hinweist. Außerdem läßt sich 15, welches sich in CH_2Cl_2 -Lösung in Minuten zersetzt, durch Zusatz von 1 stabilisieren (dennoch zersetzt sich 15 auch in Substanz bei -23°C allmählich). Es ist aber in Lösung hinreichend stabil, um ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren aufzunehmen. Auch gelang die Anfertigung eines IR-Spektrums :

$\delta^1\text{H}$ (CD_2Cl_2) 7.8 - 6.6 m (34H, Phenyl); -14.65, Dublett von Tripletts, $^1\text{J}(^1\text{H}^{103}\text{Rh}) = 27 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 14 Hz (1H, Rh-H)

$\delta^{11}\text{B}$ (CD_2Cl_2) 37.7, $h_{1/2} = 310 \text{ Hz}$

IR (Nujol) : $\nu_{\text{Rh-H}}$ 2130 , $\nu_{\text{B-O}}$ 1470, $\nu_{\text{C-O}}$ 1230 cm^{-1} ; in freiem 1 $\nu_{\text{B-O}}$ 1470, $\nu_{\text{C-O}}$ 1230 cm^{-1}

Schritte 2 - 4 : Wird 15 mit einem Überschuß von Cyclopenten versetzt, so entstehen in langsamer Reaktion $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ (kann in 97 proz. Ausbeute isoliert werden) und 12 (Nachweis durch ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektroskopie).

Schließlich konnte noch gezeigt werden, daß auch 15 die Hydroborierung mit 1 katalysiert, ein Hinweis auf dessen Auftreten im katalytischen Zyklus.

2.2.3 Einfluß des Lösungsmittels

Die katalytischen Hydroborierungen wurden üblicherweise in Benzol oder Toluol durchgeführt. In diesen Lösungsmitteln ist 9 einigermaßen löslich, und die Entgasung und Trocknung von Toluol und Benzol geht schnell und unproblematisch. Unter Standardbedingungen (Methode B in Tab. 2.1) wurde die katalytische Hydroborierung von Norbornen zu 11 in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.2 zusammengefaßt.

Tab. 2.2 Katalytische Hydroborierung von Norbornen in
verschiedenen Lösungsmitteln

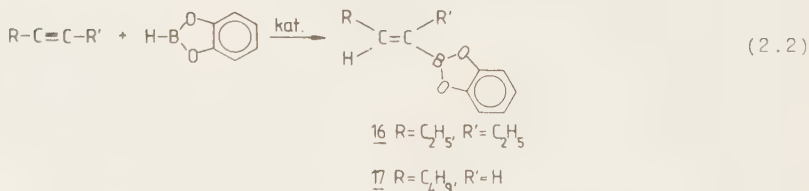
Lösungsmittel	Ausbeute an isoliertem <u>11</u>
Benzol	78 %
Hexan	58 %
THF	93 % a)

a) andere Ausbeuten 54 %, 43 %

Obwohl 9 in Hexan unlöslich ist, verlief die Reaktion auch in diesem Lösungsmittel exotherm, und ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte vollständige Umsetzung an. Die ausgesprochen hohe Ausbeute bei der Umsetzung in THF war nicht reproduzierbar. Prinzipiell sind für die katalytische Hydroborierung wohl alle Lösungsmittel brauchbar, die nicht die katalytische Aktivität durch Koordinierung (wie DMSO, Pyridin, CH_3CN) blockieren.

2.3 Katalytische Hydroborierung von Alkinen

Sowohl die Hydroborierung mit 1 ⁶⁴⁾ als auch die katalytische Hydrosilylierung von Alkinen ⁶⁵⁾ sind in der Literatur beschrieben. Es wurden daher auch 1-Hexin und 3-Hexin nach (2.2) katalytisch hydroboriert.

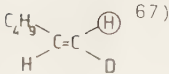
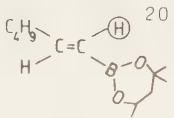
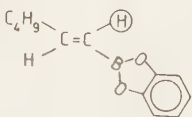


Die Ausbeuten unter Standardbedingungen (Methode B, Tab.2.1) lagen bei 31 % für 16 und 52 % für 17. Die gegenüber 2-Alkyl-1,3,2-benzodioxaborolanen mit 32.0 und 31.3 ppm um etwa 3 ppm zu höherem Feld liegende ¹¹B-Verschiebung von 16 und 17 kann mit (pp_π)-Wechselwirkungen erklärt werden, eine Erscheinung, die üblicherweise bei Vinyl- gegenüber Alkyl-Borverbindungen beobachtet wird ⁶⁶⁾.

Im Gegensatz zu den Produkten der katalytischen Hydroborierung von Alkenen, die von ¹³C-NMR-spektroskopischer Reinheit sind, weisen die Hydroborierungsprodukte der beiden Alkine Verunreinigungen von etwa 5 % auf (eine Zuordnung war nicht möglich). Daß es sich bei den Produkten 16 und 17 um cis-Hydroborierungsprodukte handelt, wurde am Beispiel von 17 durch Zuordnung der Kopplungskonstanten des vinyllischen Protons in α-Stellung zur Boryl-Gruppe bestätigt (das vinyllische Proton

in β -Stellung liegt unter dem Multiplett bei 7.2 - 6.8 ppm für die Aromaten-Protonen), siehe Tab. 2.3 .

Tab. 2.3 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten
vinylischer Protonen in trans-Hexenen

			
$\delta^1\text{H}$	4.94	5.28	5.74
$^3\text{J}(\text{}^1\text{H}\text{}^1\text{H})$	17 Hz	17.4 Hz	18.0 Hz
$^4\text{J}(\text{}^1\text{H}\text{}^1\text{H})$	1.5 Hz	1.5 Hz	1.4 Hz

In der Arbeit von Brown ⁶⁴⁾ wird auf die Regio- und Stereoselektivität der cis-Hydroborierung von 1-Hexin und 3-Hexin nicht eingegangen (Ausbeuten 75 und 85 %, 1 bzw 4 h Erhitzen der Komponenten auf 70 °C), bei zwei anderen Alkinen liegt sie bei 92 und 95 %.

Bei der katalytischen Hydrosilylierung werden die Verhältnisse noch unübersichtlicher. Sie ist bei terminalen Alkinen nicht regiospezifisch, so daß zwei Monoaddukte erhalten werden ⁶⁸⁾. Sogar eine doppelte Hydrosilylierung unter Wasserstoffentwicklung kann stattfinden ⁶⁹⁾.

Insofern sind die Produkte, die durch katalytische Hydroborierung erhalten werden, vergleichsweise sauber.

2.4 Katalytische Hydroborierung von bifunktionellen Alkenen

2.4.1 Vorbemerkungen

Einer der großen Vorteile der homogenen katalytischen Hydrierung ist deren häufig hohe Regio- und Stereoselektivität ⁵⁴⁾. So ist es möglich, Alkene selektiv zu reduzieren, auch in Gegenwart anderer reaktiver funktioneller Gruppen.

2-Alkyl-1,3,2-benzodioxaborolane besitzen, wie schon unter 2.2.1 ausgeführt, erhebliches Potential für die organische Synthese. Aus diesem Grunde sollte untersucht werden, ob sich diese Substanzklasse auch in Gegenwart von mit 1 reagierenden funktionellen Gruppen darstellen läßt, indem die Beschleunigung der Reaktion von 1 mit der CC-Doppelbindung durch Katalyse ausgenützt wird. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß die Reduktion der funktionellen Gruppen nicht katalytisch beschleunigt wird, wie dies beispielsweise bei der katalytischen Reaktion von Silanen mit α,β -ungesättigten Ketonen beobachtet wurde ⁷⁰⁾.

Eine Orientierungshilfe für die gestellte Aufgabe ist eine Arbeit von Kabalka ¹⁴⁾, in der funktionelle Gruppen hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber 1 in drei Klassen eingeteilt wurden (Tab. 2.4). Aus diesen wurden einige der reaktiveren Gruppen ausgewählt, nämlich Ketone, Aldehyde, Nitrile und Epoxide.

Tab. 2.4 Relative Reaktivitäten funktioneller Gruppen
gegenüber Catecholboran ¹⁴⁾

Table II. Reduction of Fast Reacting Groups with Catecholborane^a

Functionality	Substrate	Registry no.	Ratio of H/substrate	Time for 50% redn, min	% overall redn (time, h) ^b
Aldehyde	C ₆ H ₁₃ CHO	111-71-7	1:1	20	93 ^c (4)
	C ₆ H ₅ CHO	100-52-7	1:1	35	85 (2)
	C ₆ H ₅ CHO		2:1	11	92 (1.5)
Ketone	Cyclohexanone	108-94-1	1:1	75	84 (24.7)
Hydrazone	C ₆ H ₁₃ C(CH ₃)=NNHT ₂	54798-76-4	1:1	19	100 (0.92)
	C ₆ H ₁₃ C(CH ₃)=NN(CH ₃) ₂	60676-12-2	1:1	16	93 (1)
Acid salt	C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ Na	822-16-2	3:1 ^d		100 (6.5)
Sulfoxide	(CH ₃) ₂ SO	67-68-5	2:1	27	93 (23.8)
Amine oxide	(CH ₃) ₂ NO	1184-78-7	2:1	3	94 (8.5)
Anhydride	(C ₂ H ₅) ₂ CO	106-31-0	4:1	30	86 (24)
Epoxide	Propylene oxide	75-56-9	1:1 ^e	165	99 ^c (27)
	Propylene oxide		2:1 ^f	10	100 (1)
	Styrene oxide	96-09-3	1:1 ^g		100 (25)
RC≡CH	C ₄ H ₉ C≡CH	693-02-7	1:1	738	79 (25.3)
Acetal	C ₆ H ₁₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	688-82-4	1:1		20 (24)
Ketal	1,1-Diethoxycyclohexane	1670-47-9	1:1		100 (1)

^a Reactions were carried out using an initial substrate concentration of 0.5 M in CHCl₃ at room temperature. ^b Reduction followed by NMR. ^c Reduction followed by GLC. ^d Sodium stearate was reduced in THF because of solubility problems in CHCl₃. ^e The epoxides react with 1 equiv of CB to give a mixture of products. ^f Propylene oxide reacts with 2 equiv of CB to give i (79%) and ii (21%).



Table III. Reduction of Slow Reacting Groups with Catecholborane^a

Functionality	Substrate	Registry no.	Ratio of H/substrate	Time for 50% redn, h	% overall redn (time, h) ^b
RCOR	Cyclopentanone	120-12-3	1:1	28	68 ^c (72)
	C ₆ H ₁₁ COCH ₃	111-13-7	1:1	40	70 (163)
	C ₆ H ₅ COCH ₃		2:1	7.3	91 (71.8)
RCOCl	C ₆ H ₅ COCl ^d	75-36-5	2:1		20 (72)
RCM=CH ₂	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	111-66-0	1:1		5 (44)
RC≡N	C ₆ H ₅ C≡N	107-12-0	2:1	48.6	54 (63)
RCO ₂ H	C ₆ H ₅ CO ₂ H	65-85-0	3:1		28 ^e (20)
	p-NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ H	62-23-7	3:1		87 (90)
RCONR ₂	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	125-19-5	2:1		40 (96)

^a Reductions were carried out using an initial substrate concentration of 0.5 M in CHCl₃ at room temperature. ^b Reduction followed by NMR. ^c Reduction followed by GLC. ^d Initial concentration was 1.66 M. ^e This reduction goes to 85% completion in 152 h in refluxing CHCl₃.

Table IV. Groups Exhibiting No Reactivity toward Catecholborane^a

Functionality	Substrate	Registry no.	Ratio of H/substrate	Rxn time, h	% redn ^b
RCO ₂ R	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₆ H ₅	105-54-4	1	81	0 ^c
RSR	(CH ₃) ₂ S	624-92-0	1	42.7	0
RNO ₂	CH ₃ NO ₂	75-52-5	1	168	0
RSO ₂ R	Tetramethylenesulfone	126-33-0	1	94	0
RCH=CHR	Cyclohexene	110-83-8	1	46	0
RCO ₂ R		119-84-6	1	96	0
(RCO ₂) ₂ O	(CF ₃ CO) ₂ O	407-25-0	4	21	0
	Maleic anhydride	108-31-6	4	50	0
RBr	n-C ₄ H ₉ -Br	111-83-1	1	48	0
RI	n-C ₄ H ₉ -I	628-17-1	1	48	0

^a Reductions were carried out using an initial substrate concentration of 0.5 M in CHCl₃ at room temperature. ^b Reduction followed by NMR. ^c Reduction followed by GLC.

2.4.2 Katalytische Hydroborierung von Alkandienen

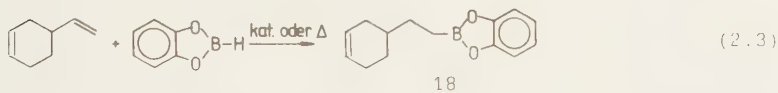
In Kap. 2.2.1 wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Hydroborierung stark vom Substitutionsgrad des olefinischen C-Atoms abhängt. Damit sollte es möglich sein, in Molekülen mit mehreren Doppelbindungen bevorzugt die am wenigsten gehinderte zu reduzieren, wie dies bei der katalytischen Hydrierung möglich ist ⁵⁴⁾.

Wird Methylbutadien unter Standardbedingungen mit 1 umgesetzt, so erhält man in einer Ausbeute von 31 Gew. % ein Gemisch von mehreren Hydroborierungsprodukten, wobei eine Aufschlüsselung aus ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren leider nicht möglich ist.

Die geringe Ausbeute kann auf die Blockierung der katalytischen Aktivität von 9 durch Methylbutadien erklärt werden ⁷¹⁾. Das Auftreten eines Produktgemisches kann mit Isomerisierung des Olefins erklärt werden, eine bei der katalytischen Hydrosilylierung häufig beobachtete Erscheinung ⁷²⁾. Konjugierte Systeme eignen sich offensichtlich nicht sehr für dieses Katalysesystem (Vgl. Cyclopenten-2-on in 2.4.3).

Dagegen wurde eine ausgezeichnete Regioselektivität bei der katalytischen Hydroborierung von 3-Vinyl-cyclohexen beobach-

tet. In 50 proz. Ausbeute wurde 2-(Cyclohex-3-en-yl-ethyl)-1,3,2-benzodioxaborolan, 18, isoliert, d.h. es wird ausschließlich die Vinylgruppe reduziert.



Zum Vergleich wurde Vinylcyclohexen nach Brown (Methode A, Tab. 2.1) mit 1 hydroboriert. Es wurde das gleiche Produkt wie bei der katalysierten Umsetzung (Vergleich der ^1H -NMR-Spektren) in 47 proz. , also etwa gleicher Ausbeute, erhalten. Eine frühere Arbeit ⁵⁶⁾ hat gezeigt, daß auch bei der Umsetzung von Disiamylboran mit Vinylcyclohexen nur die exozyklische Vinylgruppe reduziert wird.

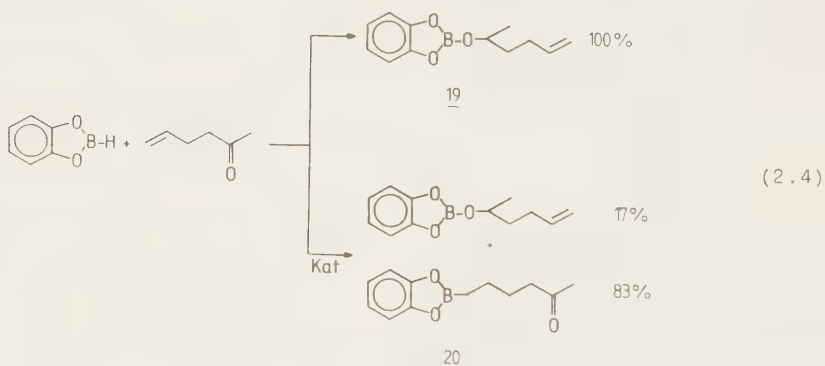
2.4.3 Katalytische Hydroborierung von Alkenonen

Zuerst wurde die Umsetzung von 2-Cyclopentenon mit 1 untersucht. Es trat allerdings schon ohne Katalysator in mäßig konzentrierter Lösung eine heftige Reaktion unter Bildung eines sich dunkelrot färbenden Öles ein, welches zu einem in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Harz erstarrte. Diese sicherlich interessante Reaktion wurde nicht weiter verfolgt, da sie sich für eine Katalyse nicht eignete.

Einheitlicher verlief die Reaktion von Hex-5-en-2-on mit 1. In benzolischer Lösung war die Reaktion nach 1 h vollständig abgelaufen (Verfolgung der Reaktion durch ^{11}B -NMR-Spektro-

skopie, ein Signal bei 23.3 ppm) und ergab in einer isolierten Ausbeute von 76 % 2-(Butenyl-ethoxy)-1,3,2-benzodioxaborolan, 19, das durch Hydroborierung der Carbonylfunktion entsteht.

Wird dagegen Hex-5-en-2-on katalytisch mit 1 hydroboriert, entstehen Gemische von 19 und 2-(Hexan-5-on-yl)-1,3,2-benzodioxaborolan, 20, dem Produkt, das durch Angriff von 1 an der CC-Doppelbindung entsteht.



In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wurden folgende Verhältnisse von 19 zu 20 erzielt (aus dem Integrationsverhältnis der ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen) :

19 : 20

54 : 46 10 ml Benzol, 0.05 Mol % 9, RT

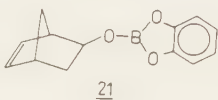
23 : 77 10 ml Benzol, 0.1 Mol % 9, etwa 0 °C

17 : 83 70 ml Benzol, 0.5 Mol % 9, etwa 0 °C

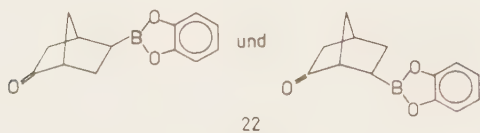
Die beiden Produkte können destillativ getrennt werden, 20 wird in 54 proz. Ausbeute erhalten (daß 20 wie beschrieben formuliert werden kann und keine intramolekulare Koordinierung des Carbonyl-Sauerstoffes an das Bor-Atom vorliegt, zeigen das gegenüber anderen 2-Alkyl-1,3,2-benzodioxaborolanen unveränderte ^{11}B -Signal bei 35.7 ppm und im IR-Spektrum die mit 1715 cm^{-1} gegenüber dem Ausgangsmaterial mit 1717 cm^{-1} unveränderte C-O-Schwingung).

20 wäre auf anderem Wege nur schwer zugänglich. Brown ⁷³⁾ weist darauf hin, daß ungesättigte Ketone erst in die entsprechenden Ketale überführt werden müssen, um eine Hydroborierung der CC-Doppelbindung zu ermöglichen. Dagegen spricht, daß auch Ketale schnell mit Boranen reagieren ⁷⁴⁾. Auch Kabalka ¹⁴⁾ ordnet Ketale in die Klasse der funktionellen Gruppen ein, die schnell mit 1 reagieren (vgl. Tab. 2.4). Die katalytische Hydroborierung ist hier offensichtlich die Methode der Wahl.

Als zweite Verbindung wurde 5-Norbornen-2-on mit 1 umgesetzt. Auch hier erfolgte ohne Katalysator quantitative Reaktion von 1 an der Carbonylgruppe. 2-(5-Norbornen-2-yl-oxy)-1,3,2-benzodioxaborolan, 21, wurde in 92 proz. Ausbeute isoliert.



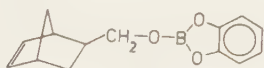
In Anwesenheit von 0.5 Mol % 9 entstehen wieder Gemische der Hydroborierungsprodukte der Carbonylgruppe und der CC-Doppelbindung, und zwar ebenfalls im Verhältnis von 17 : 83. Beide Produkte sind destillativ trennbar. Das CC-Hydroborierungsprodukt 22 fiel als Isomerengemisch (Verhältnis etwa 70 : 30) an. Aufgrund des Fehlens von endo-, exo-Isomeren bei der Hydroborierung von Norbornen werden offensichtlich zwei Isomere durch die Borylgruppenanlagerung an der 5- und an der 6-Position erhalten :



2.4.4 Katalytische Hydroborierung von Alkenalen

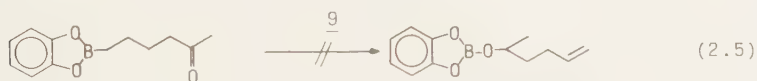
Trotz der Verwendung von 0.5 Mol % 9 gelang es nicht, die CC-Doppelbindung in 5-Norbornen-2-aldehyd (exo-endo-Gemisch, etwa 75 : 25) anzugreifen. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach 1 h vollständige Umsetzung unter ausschließlichem Angriff der Carbonylgruppe an ($\delta^{11}\text{B}$ 22.8). Die Destillation ergab 2-(5-Norbornenyl-methoxy)-1,3,2-benzodioxaborolan, 23, in einer Ausbeute von 74 %, auch als exo-endo-Gemisch in etwa dem gleichen Verhältnis. Die Beschleunigung der CC-Hydroborierung durch 9 reicht in diesem Fall also nicht aus, um mit der wesentlich höheren

Reaktivität der Carbonylgruppe in Aldehyden im Vergleich zu Ketonen zu konkurrieren ⁺.

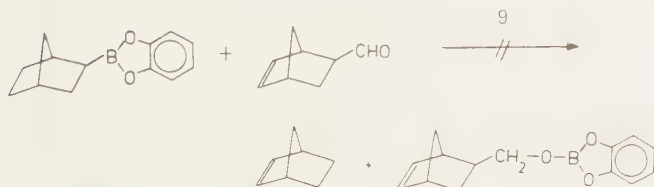


23

Auch eine andere Erklärung wäre denkbar : Dadurch, daß ein Katalysator nur die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes beschleunigt, nicht aber dessen Lage, wäre es denkbar, daß 9 auch die Dehydroborierung katalysiert, worauf das dann frei werdende 1 mit der Carbonylgruppe reagieren kann; mit anderen Worten, daß 9 auch die Umlagerung in das vielleicht thermodynamisch stabilere Produkt katalysiert. Dazu wurde versucht, Umlagerungen nach (2.5) und (2.6) durchzuführen (Verfolgung der Reaktion durch ¹¹B-NMR-Spektren).



(2.5)



(2.6)

+ Im Übrigen könnte eine Reduzierung der katalytischen Aktivität von 9 durch Reaktion mit der Aldehydgruppe erfolgt sein, bei der Decarbonylierung unter Bildung von $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ eintritt ⁷⁵).

In keinem Fall kam es zu einer Umlagerung auch nach Tagen. Damit ist belegt, daß 9 Umlagerungen der Hydroborierungsprodukte vom Typ 20 und 22 über eine Dehydroborierung nicht katalysiert.

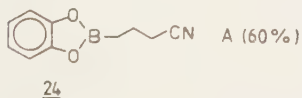
2.4.5 Katalytische Hydroborierung von Alkennitrilen

Bei der Verwendung von Nitrilen als Substrate tritt die Schwierigkeit auf, daß diese selbst gute Komplexliganden sind ⁷⁶⁾ und somit die katalytische Aktivität deutlich herabsetzen können, indem sie die freien Koordinationsstellen am aktiven Metallzentrum blockieren. Auch könnte sich ein Addukt von 1 und Nitril bilden, ähnlich wie mit NEt_3 ²⁷⁾ (Vgl. Kap. 1.4), welches sicherlich reduzierte Reaktivität besäße. Letzteres wurde jedoch nicht beobachtet ($\delta^{11}\text{B}$ von Mischungen von 1 und Allylnitril 28.8 ppm). Dagegen wurde in der Tat eine Reduzierung der katalytischen Aktivität durch Allylnitril beobachtet, welches als repräsentatives Beispiel ausgewählt wurde. In Gegenwart von nur 0.1 Mol % 9 dauert der vollständige Ablauf der Reaktion etwa 1 Woche, und während dieser Zeit erfolgt auch ein signifikanter Angriff an der Nitril-Funktion. Ohne Katalysator erfolgt in zwei Tagen eine etwa 20 proz. Reaktion an der Nitril-Gruppe ($\delta^{11}\text{B}$ 23.1). Das Reaktionsprodukt ließ sich allerdings nicht isolieren, da beim Einengen und Versuch der Destillation Polymerisation unter Bildung eines klaren Harzes erfolgt (ähnliches wird bei der

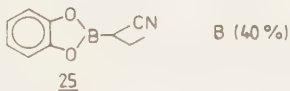
Reaktion von 1-Allyloxy-2,3-epoxypropan mit 1 beobachtet werden, vgl. Kap. 2.4.6; vgl. auch die Reaktion von 2-Cyclopentanone mit 1, Kap. 2.4.3).

Bei Verwendung von 0.5 Mol % Katalysator 9 wird nach 5 h in 48 proz. Ausbeute durch Destillation ein Gemisch von 24 und 25 erhalten, welches sich nicht trennen läßt (Zuordnung erfolgte aufgrund der ^1H -Kopplungen im ^{13}C -NMR-Spektrum).

25 kann durch Isomerisierung des Allylnitrils durch 9 in 2-Butennitril mit anschließender Hydroborierung der CC-Doppelbindung erklärt werden.



A (60%)



B (40%)

2.4.6 Katalytische Hydroborierung von Alkenepoxiden

Als Beispiel eines ungesättigten Epoxides wurde 1-Allyloxy-2,3-epoxypropan gewählt. Mit nur 0.25 Mol % 9 trat auch nach 5 h vollständige Umsetzung unter ausschließlichem Angriff an der CC-Doppelbindung ein ($\delta^{11}\text{B}$ 35.3). Das Hydroborierungsprodukt ließ sich allerdings nicht isolieren, da beim Einengen Polymerisation erfolgt. Auch durch alkalische Hydrolyse ⁵⁰⁾ ließ sich keine Charakterisierung der organischen

Komponente durchführen, da zum einen Brenzkatechin und zum anderen wohl durch teilweise Reaktion des Epoxides mit entstandenem Alkohol oder Brenzkatechin ein zähes, nicht destillierbares Öl erhalten wird.

Ohne Katalysator ist ein langsamer Angriff von 1 an der Epoxy-Gruppe zu beobachten ($\delta^{11}\text{B}$ 23.2). Auch hier entstehen beim Versuch des Einengens und Isolierens klare, unlösliche Polymere.

2.5 Katalytische Aktivitäten anderer Metallkomplexe

2.5.1 Einleitung

Es wäre überraschend, wenn nur 9 die Hydroborierung mit 1 katalysieren sollte. Bei der katalytischen Hydrierung ⁷⁷⁾ und Hydrosilylierung ⁴⁴⁾ wurde eine Vielzahl von katalytisch aktiven Komplexen gefunden, die sich allerdings im wesentlichen auf Metalle der 8. Nebengruppe beschränkten. Teilweise war es sogar möglich, "maßgeschneiderte" Katalysatoren für spezielle Syntheseprobleme darzustellen. Es war aus diesem Grunde wichtig zu wissen, für welche anderen Metallkomplexe ebenfalls katalytische Aktivität bei der Hydroborierung mit 1 festgestellt werden kann.

2.5.2 Testverfahren

Für ein möglichst wenig aufwendiges screening wurde folgender Versuch entworfen :

In einem NMR-Röhrchen wurde zu einer Lösung von 146 mg Norbornen (1.5 mmol) und 192 mg 1 (1.6 mmol) in 0.35 ml Benzol eine Spatelspitze der auf katalytische Aktivität zu prüfenden Substanz gegeben. War im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach etwa 1 h noch keine Veränderung zu beobachten, wurde zur Kontrolle eine Spatelspitze 9 hinzugegeben, worauf unter starker Erwärmung sofort vollständige Umsetzung eintrat, die im ^1H -NMR-Spektrum unter anderem am völligen Verschwinden der olefinischen und allylischen Wasserstoff-Atome zu erkennen war. Auf diese Weise wurden die in Tab. 2.5 aufgeführten Ergebnisse erhalten.

Tab. 2.5 Katalytische Aktivität von Metallkomplexen bei Hydroborierung von Norbornen mit Catecholboran

Komplex	katalytische Aktivität	Bemerkungen
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3 = \underline{9}$	+	Hydrierungs- und Hydro-silylierungskatalysator ^{54, 79}
$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	+	Hydrosilylierungskatalysator ⁷⁹
$\text{HRhCl}(\text{PPh}_3)_2 \cdot (\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2 = \underline{15}$	+	vermutlich Auftreten im katalytischen Zyklus (Kap. 2.2.2)
$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2$	+	
$[\text{Me}_5\text{C}_5\text{Rh}(\text{CO})]$	+	einzigster Katalysator mit Metall-Mehrfachbindung
$[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$	+	
$[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$	+	Hydrosilylierungskatalysator ⁷⁹
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	(+)	Hydrierungskatalysator ⁸⁰⁾
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$	(+)	Hydrierungskatalysator ⁸⁰⁾

$\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	(+)	Hydrierungskatalysator für Aldehyde und Ketone ⁸¹⁾
$\text{HOsCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	-	
$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	- a)	addiert oxidativ die BH-Bindung von <u>1</u> ⁸²⁾
$\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$	-	
$\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$	-	Hydrocyanierungskatalysator ⁴⁵⁾
$(\text{dppe})\text{NiCl}_2$	-	Hydrosilylierungskatalysator ⁸³⁾
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$	-	Hydrosilylierungskatalysator ⁸⁴⁾
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	-	Hydrosilylierungskatalysator ⁸⁴⁾
$\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$	- a)	Hydrosilylierungskatalysator ⁸⁵⁾
$\text{CpCo}(\text{CO})_2$	-	
$(\text{COD})\text{PdCl}_2$	-	
$\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$	-	
$(\text{NBD})\text{NiBr}_2$	-	
$\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$	-	
$\text{cis-PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	-	
$[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$	-	

a) auch unter UV-Bestrahlung, COD = Cyclooctadien, dppe = 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan, NBD = Norbornadien, DBA = Dibenzylidenacetone

Es fällt sofort auf, daß alle untersuchten Rhodiumkomplexe die Hydroborierung mit 1 katalysieren. Sogar ein Komplex mit einer Rhodium-Rhodium-Doppelbindung⁸⁶⁾ befand sich da-

runter. Ob dies als Hinweis darauf zu werten ist, daß alle diese Komplexe nur "precatalyst" ⁸⁷⁾ sind, der mit 1 und/oder dem Substrat zu der eigentlich katalytisch aktiven Spezies reagiert, welche während der katalytischen Zyklen dominiert, kann nicht beantwortet werden.

Außer Rhodium katalysiert nur noch Ruthenium, und dies weniger effektiv. Allerdings zeigten auch hier alle drei untersuchten Komplexe katalytische Aktivität.

Bei allen übrigen untersuchten Metallkomplexen wurde keine katalytische Aktivität festgestellt. Versuche unter heterogener Katalyse wurden nicht durchgeführt.

2.5.3 Präparative Umsetzungen mit katalytisch aktiven Metallkomplexen

Präparative Umsetzungen mit anderen Katalysatoren als 9 wurden nur bei wenigen durchgeführt, da mit 9 schon ein effektiver Katalysator gefunden war.

Zunächst sollte festgestellt werden, wie stark die Geschwindigkeit der Hydroborierung mit 1 durch Ruthenium beschleunigt wird. Hydroboriert man Cyclopenten mit 1 unter Standardbedingungen (mit 0.05 Mol % $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$), so beobachtet man nach 2 h noch praktisch keine Umsetzung, nach 26 h etwa 70 % Umsetzung und nach 72 h etwa 90 % (¹¹B-NMR-spektroskopisch). Interessanterweise bildete sich nicht nur 12, sondern es entstanden auch zu 20 % Tricyclopentylboran ($\delta^{11}\text{B}$ 82.8) und 4 ($\delta^{11}\text{B}$ 22.3) im zu erwartenden Molverhält-

nis von 1 : 1, vermutlich durch baseninduzierte (freies Triphenylphosphin) Symmetrisierung (vgl. Kap.3.8). Die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt.

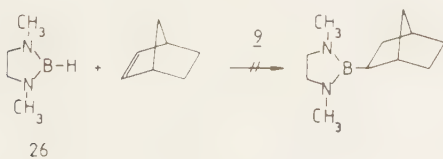
Auch $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ ist katalytisch nicht so aktiv wie 9. Nach 2 h war die Reaktion von Norbornen mit 1 unter Standardbedingungen mit 0.05 Mol % $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (also eigentlich 0.1 Mol % Rh) zu etwa 78 % abgelaufen, nach 1 d fast quantitativ. In einer Ausbeute von 81 % wurde dann 11 erhalten, also etwas besserer Ausbeute als mit 9. Aufgrund der längeren Reaktionsdauer und des nur marginalen Gewinns ist dennoch 9 vorzuziehen.

Auch ist $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ nicht so stabil wie 9. Bei der Umsetzung von Cyclohexen mit 1 tritt bei diesem Katalysator allmähliche Schwarzfärbung und damit Zersetzung ein; eine Beschleunigung der Reaktion war nicht zu beobachten.

2.6 Katalytische Hydroborierung mit anderen Boranen

Es war zu untersuchen, ob sich die Hydroborierung mit anderen Boranen als 1 durch Katalyse beschleunigen läßt. Dazu wurden Alkene mit Boranen ohne und mit 9 umgesetzt und der Fortschritt der Reaktionen ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Als erstes wurde 9-BBN als gutes Hydroborierungsmittel mit Cyclohexen umgesetzt, mit dem es langsam reagiert ⁸⁸⁾. Eine Beschleunigung der Reaktion durch 9 war jedoch nicht zu beobachten.

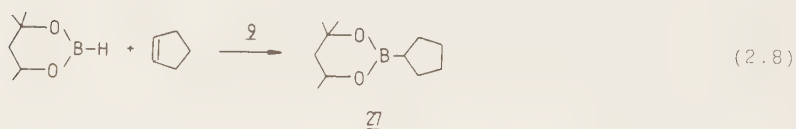
Über den Einsatz von N,N'-Dimethyldiazaborolidin, 26, als Hydroborierungsmittel gibt es keine Berichte. Die ^{11}B -Verschiebung (28.9 ppm) läßt aber ähnliche elektronische Verhältnisse am Bor-Atom wie in 1 erwarten. Eine Reaktion nach (2.7) war jedoch weder ohne noch mit 9 bei RT zu erkennen.



Lediglich bei der Reaktion von 4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan, 8, mit Cyclopenten war eine Beschleunigung durch 9 zu beobachten ⁺. Reaktion (2.8) war mit 0.1 Mol % 9 nach 19 h zu etwa 40 % abgelaufen, nach 3 d vollständig. Ohne Kata-

+ In der gleichen Veröffentlichung, in der die oxidative Addition der BH-Bindung von 1 durch 9 berichtet wird, erwähnten die Autoren die gleiche Reaktion mit 8 ⁶⁾.

lysator war keine Reaktion zu beobachten. Die Ausbeute an 2-Cyclopentyl-4,4,6-trimethyl-1,3,2-dioxaborinan, 27, betrug 68 %. Dies ist, verglichen mit den Ausbeuten von 15, 28 und 57 % bei den Reaktionen von 8 mit Allylmethylsulfid, 1-Octen und Cyclohexen unter teilweise mehrtägigem Erhitzen ²⁰⁾, zufriedenstellend.



2.7 Vergleich der katalytischen Hydroborierung mit der katalytischen Hydrosilylierung

Aufgrund der Schrägbeziehung im Periodensystem der Elemente zeigen Bor- und Siliziumverbindungen häufig ähnliches Verhalten. So wurde auch in den vorausgehenden Abschnitten mehrmals ein Vergleich zwischen Ergebnissen bei katalytischer Hydroborierung und Hydrosilylierung geschlossen. Dies soll im folgenden vertieft werden.

Die homogene katalytische Hydrosilylierung ist schon seit 1957 bekannt ⁸⁹⁾. Seitdem wurden Hunderte von Katalysatoren gefunden, und der Prozeß besitzt bereits industrielle Bedeutung ⁹⁰⁾.

Dennoch gibt es auch bei der katalytischen Hydrosilylierung eine Reihe von Einschränkungen. So werden interne Olefine wie Cyclohexen oder 2-Hexen nicht hydrosilyliert ⁹¹⁾ oder die Geschwindigkeit der Hydrosilylierung nimmt zumindest sehr stark ab ⁹²⁾. Als Nebenreaktion tritt dann häufig Isomerisierung des Olefins unter Entstehung terminaler Hydrosilylierungsprodukte auf ⁹³⁾. Folglich wird in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nur die Hydrosilylierung terminaler Olefine wie 1-Octen, 1-Hexen oder Styrol beschrieben ⁹⁴⁾. Diese abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit wurde auch bei der katalytischen Hydroborierung beobachtet (Kap. 2.2.1), Isomerisierung trat bei Methylbutadien (Kap. 2.4.2) und Allylnitril (Kap. 2.4.5) auf.

Weiterhin ist auch die katalytische Hydrosilylierung von

Alkinen bekannt, die mit hoher Stereoselektivität ⁹⁵⁾ (ausschließlich cis), aber geringer Regioselektivität ⁶⁸⁾ verläuft. Die katalytische Hydroborierung vereint hier beides. Es werden daher bei der katalytischen Hydroborierung reinere Produkte erhalten (Kap. 2.3).

Vergleichbar ist ferner, daß $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ sowohl die SiH-Bindung in Silanen ⁹⁶⁾ als auch die BH-Bindung in 1 ⁸²⁾ oxidativ addiert, ohne selbst Katalysator zu sein. Dies wurde im Falle des Silans mit der Stärke der IrP-Bindung erklärt ⁹⁷⁾. Die oxidative Addition der BH-Bindung ist somit wahrscheinlich notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium für katalytische Aktivität. Die fehlende Aktivität von 9 bei der Umsetzung von 26 mit Norbornen kann damit erklärt werden ⁺.

Vermutlich wird aus diesem Grunde auch die Reaktion von 9-BBN mit Alkenen nicht katalysiert. Die Arbeiten von Smith und Harrod ⁹⁸⁾ zeigen nämlich, daß auch die Tendenz zur oxidativen Addition von Silanen an $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit zunehmender Alkylsubstitution am Silizium abnimmt.

Die katalytische Hydroborierung wird sicherlich nie die Bedeutung der katalytischen Hydrosilylierung erreichen wegen des höheren Preises der Borane gegenüber den Silanen, aber auch wegen des geringeren Interesses an den Produkten für tech-

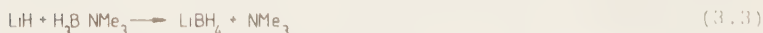
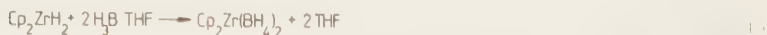
+ Wird eine Lösung von 9 und 26 in Benzol mehrere Tage gerührt, so fällt bei unverändertem ¹¹B-NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B}$ 27.8, Dublett) langsam $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ aus, was beim Stehenlassen von Lösungen von 9 aufgrund der Abdissoziation eines Phosphinliganden üblich ist ⁶³⁾.

nische Prozesse (dagegen Alkylsilane für Silikone, Harze, Copolymere, etc.). Für Spezialanwendungen in der organischen Synthese könnten sich aber über die nichtkatalysierte Anwendung von 1 hinaus weitere Einsatzmöglichkeiten ergeben, vor allem im Bereich der multifunktionellen Substrate.

3 Umsetzungen von Boranen mit Übergangsmetall Hydriden

3.1 Einleitung

Die Reaktion $L_nM-H + H_3B \cdot D \rightleftharpoons L_nM(BH_4) + D$ ist als Gleichgewichtsreaktion aufzufassen, wobei die Lage des Gleichgewichts von der Donorstärke der Base D und dem hydridischen Charakter des Wasserstoffs abhängt. Die Reaktion kann damit als Lewis-Säure, Lewis-Basen-Reaktion aufgefaßt werden. Deutlich wird dies am Beispiel des Bis-cyclopentadienyl-zirkoniumdihydrides und des Lithiumhydrides



Um gezielt Tetrahydridoborate aus Hydriden und Boranen darzustellen, sind damit Borane mit locker gebundenen Donoren oder donorfreiem B_2H_6 bzw. R_2BH und zum anderen möglichst negativ polarisierter Wasserstoff notwendig.

Wasserstoff mit höchstmöglicher negativer Ladung findet man naturgemäß in Hydriden der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems. Dementsprechend sind auch die Tetrahydridoborate von Li ¹⁰²⁾, Na ¹⁰³⁾, K ¹⁰⁴⁾, Be ⁷⁾, Mg ¹⁰⁵⁾, Ca, Sr und Ba ¹⁰⁶⁾ aus den Hydriden und 2 oder H_3B/THF dargestellt worden.

Über den hydridischen Charakter von Übergangsmetall-Hydriden gibt es keine klaren Aussagen. Im Gegenteil, einige "Hydride" sind ausgesprochen acid. So hat man im Extremfall für HCo(CO)_4 einen pK_s -Wert < 1 gefunden und es in der Säurestärke zwischen Salpetersäure und Salzsäure eingeordnet ¹⁰⁷⁾.

Als Arbeitshypothese wird angenommen, daß der hydridische Charakter eines Übergangsmetall-Hydrides umso stärker ausgeprägt ist, je größer seine Neigung ist, mit Boranen Tetrahydridoborate zu bilden.

Dies ist insofern von Bedeutung, als es noch keine zuverlässigen Kriterien gibt, die den hydridischen Charakter auf anderem Wege anzeigen. Zwar wurde versucht, diesen mit der Geschwindigkeit, mit der Ketone reduziert werden, zu korrelieren ¹⁰⁸⁾ oder mit der Ionisierungsenergie der M-H-Bindung ¹⁰⁹⁾, doch lassen sich aus den wenigen Beispielen keine allgemeingültigen Aussagen treffen.

Empirisch ist ein Trend zum linken Nebengruppenteil des Periodensystems festzustellen, die Ligandensphäre hat jedoch entscheidenden Einfluß. So verstärken elektronenziehende Liganden wie CO den aciden Charakter, während gute Donoren wie PR_3 das Gegenteil bewirken ¹¹⁰⁾. Folgerichtig sind auch die meisten Tetrahydridoborate von Elementen der 4. Nebengruppe bekannt und bei den übrigen Elementen sehr häufig durch Phosphin-Liganden stabilisiert ¹¹¹⁻¹¹³⁾.

Reaktionen von Übergangsmetall-Hydriden mit Boranen sind in der Literatur kaum zu finden, und es fehlt eine systematische

Untersuchung. Bisher sind auf diesem Weg die Verbindungen $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ⁷⁾, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BH}_4)$ ¹¹⁴⁾, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$ ¹¹⁵⁾, $(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{-PMe}_2)\text{FeH}(\text{BH}_4)$ ¹¹⁶⁾, und $\text{H}_3\text{Os}(\text{BH}_4)[\text{P}(\text{C}_5\text{H}_9)_3]_2$ ¹¹⁷⁾ dargestellt worden.

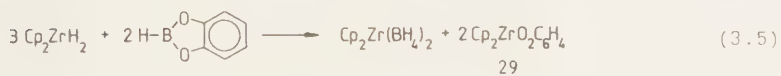
Daß diese Reaktionen bisher wenig Beachtung gefunden haben, liegt wohl daran, daß sich Übergangsmetall-Tetrahydridoborate in der Regel durch Metathesereaktionen der entsprechenden Halogenide mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ¹¹⁸⁾, NaBH_4 ¹¹⁹⁾ oder LiBH_4 ¹²⁰⁾ darstellen lassen. Beachtenswert ist aber, daß durch die Hydrid-Boran-Route das erste Osmium-Tetrahydridoborat¹¹⁷⁾ hergestellt wurde (es fehlen bei den d-Elementen jetzt nur noch Ir , Re , Pt und Hg ¹¹¹⁾).

Ziel dieses Teils der Arbeit war es daher, zu untersuchen, ob sich bekannte Tetrahydridoborate auf dem Hydrid-Boran-Weg besser darstellen lassen und ob unbekannte Tetrahydridoborate auf diesem Weg synthetisierbar sind⁺.

+ Die Reaktion von Cp_2TaH_3 mit $\text{H}_3\text{B/THF}$ führt zu einem Produkt mit einer ^{11}B -Verschiebung von -21.5 ppm, Triplett, $J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 105 \text{ Hz}$. Die Substanz konnte bis zum Abschluß der Arbeit noch nicht vollständig charakterisiert werden. Mit 1 tritt auch beim Erhitzen im Gegensatz zu Me_2PhSiH ¹²¹⁾ keine Reaktion ein.

3.2 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$

Es erschien die Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$, 28, aus Cp_2ZrH_2 und $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ aussichtsreich, da zum einen das Boranat ausgesprochen stabil und gut charakterisiert worden ist (122-124) und zum anderen das Hydrid stark basischen Charakter hat (mit Wasser reagiert es unter spontaner Wasserstoffentwicklung (125)). In der Tat bildet sich 28 quantitativ mit einem geringen Überschuß an $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ nach (3.4) und wurde in einer Ausbeute von 67 % isoliert.

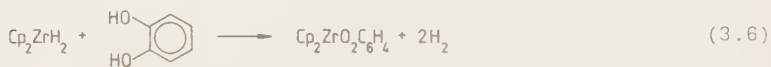


Wird Cp_2ZrH_2 mit Catecholboran, 1, umgesetzt, so entsteht ebenfalls 28 gemäß (3.5) und ist in 83 proz. Ausbeute isolierbar. In beiden Fällen wurde 28 durch Vergleich der IR-, ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten mit Literaturwerten (122-124) identifiziert.

Die Verbindung $\text{Cp}_2\text{ZrO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, Bis-(cyclopentadienyl)zirkoniumcatechololat, 29, wurde als monomere, instabile Verbindung beschrieben (126). Nach eigenen Ergebnissen ist diese Substanz über Wochen luftstabil, wird nicht einmal von verdünnter Salzsäure angegriffen und zersetzt sich erst bei 344-46 °C. Ein Massenspektrum (190 °C, 70eV) zeigt deutlich das Dimere und dessen Abbauprodukte. Obwohl höhere Oligomere

nicht beobachtet wurden, ist eine polymere Struktur nicht auszuschließen.

29 wurde auch durch die Reaktion von Brenzkatechin mit Cp_2ZrH_2 nach (3.6) dargestellt :

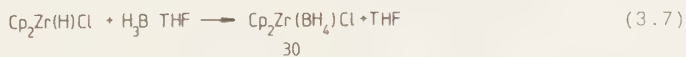


Massenspektrum, IR-Spektrum und Zersetzungspunkt waren mit dem nach (3.5) erhaltenen identisch.

3.3 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$

Die Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$, 30, aus dem hydridischen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ ¹²⁵⁾ und $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ ist bereits beschrieben worden ¹¹⁵⁾, doch wurde das Tetrahydridoborat nicht charakterisiert.

30 bildet sich nach (3.7) auch bei der Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ mit $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ (neben Spuren von 28) und läßt sich durch Umkristallisieren aus THF/Pentan in 62 proz. Ausbeute isolieren.



Die NMR-spektroskopischen Daten von 30 sind zusammen mit denen von 28 ^{123,124)} und Cp_2ZrCl_2 ¹²⁷⁾ in Tab. 3.1 zusammengefaßt.

Tab. 3.1 NMR-Daten von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$ und Cp_2ZrCl_2 (in C_6D_6)

	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$	Cp_2ZrCl_2
$\delta^1\text{H}$ (Cp)	5.71	5.77	5.90
$\delta^1\text{H}$ (B-H)	0.78	0.9	-
$^1\text{J} (^{11}\text{B}^1\text{H})$	90 Hz	89 Hz	-
$\delta^{13}\text{C}$	114.1	113.4	115.7
$\delta^{11}\text{B}$	-14.2	-6.2	-

Das ^1H -NMR-Spektrum von 30 zeigt ein für Cyclopentadienylgruppen übliches scharfes Singulett bei 5.77 ppm. Die Wasserstoff-Atome der Boranat-Gruppe, die üblicherweise aufgrund schnellen Austausches ^{128,129)} magnetisch äquivalent sind, erscheinen wegen der Kopplung mit Bor ($I = 3/2$) als breites Quartett der Intensitätsverteilung 1 : 1 : 1 : 1 . Die chemischen Verschiebungen sowohl in 28 wie in 30 sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur ¹¹¹⁾, die ^1H -Verschiebungen für BH_4^- mit 3 bis 0 ppm angibt; gleiches gilt für die Kopplungskonstanten, hier werden Werte von 80 bis 90 Hz für Übergangsmetall-Tetrahydridoborate angegeben ¹¹²⁾. Mit Ausnahme des ^{13}C -Wertes von 28 ⁺ ist in Tab. 3.1 eindeutig die Tendenz festzustellen, daß mit zunehmender Chlor-Substitution stärkere Tieffeld-Verschiebungen in den NMR-Spektren der Atome der Ligandensphäre erfolgen. Durch die ziehende Wirkung des elektronegativen Chlors mit gleichzeitigem Fehlen effektiver $\text{d} \rightarrow \text{p}_\pi$ -Rückbindung ist diese Tendenz leicht mit Elektronen-Verarmung am Zentralatom zu erklären.

+ Es sollte daran erinnert werden, daß die chemische Verschiebung von Cyclopentadienyl-Verbindungen auch durch Wechselwirkung mit Benzol beeinflußt wird. So wurden gegenüber Lösungen z.B. in CDCl_3 ^1H -Hochfeldverschiebungen bis 0.5 ppm beobachtet ¹³⁰⁾.

IR-Daten : Die Frage, ob die BH_4 -Gruppe bidentat oder tridentat an das Zirkonium-Atom gebunden ist, kann durch die Zuordnung der IR-Banden nach Marks¹³¹⁾ beantwortet werden. Mit

2440, 2400 cm^{-1} für B-H_t (Streckschwingung, A_1 und B_1);

2110 cm^{-1} für B-H_b (Streckschwingung, A_1 , B_2);

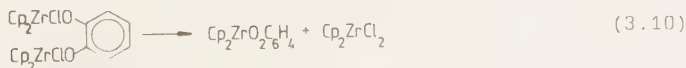
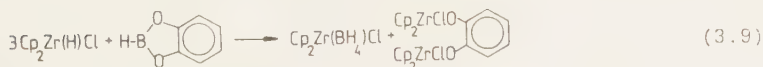
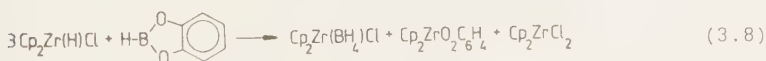
1285 cm^{-1} für Zr-H_b -B-Brücke (Streckschwingung, A_1 , breit)

1125, 1120 cm^{-1} für BH_2 -Gruppe (Deformationsschwingung, B_2)

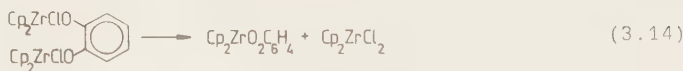
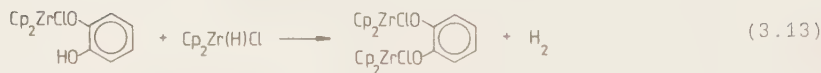
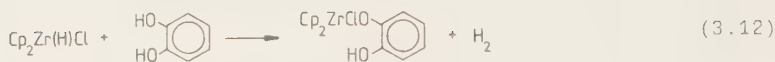
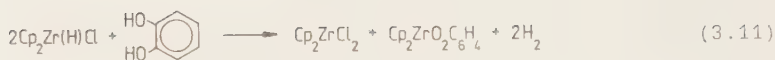
läßt sich eindeutig eine bidentate Koordinierung der BH_4 -

Gruppe ableiten, die auch für $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ ¹³²⁾ und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{BH}_4)$ ¹³³⁾ zutrifft, im Gegensatz zur tridentaten Boratgruppe in $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ ¹³⁴⁾.

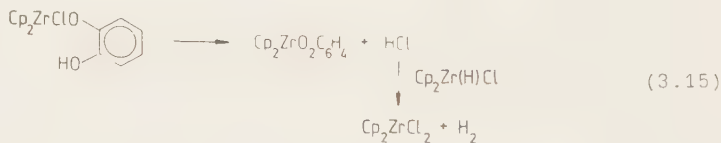
Wird $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ mit 1 umgesetzt, so entsteht ebenfalls 30 nach der Stöchiometrie von (3.8). Die Reaktion verläuft vermutlich über Zwischenstufen nach (3.9) und (3.10).



Ein Beleg dafür ist, daß auch die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ mit Brenzkatechin nach (3.11) 29 und Cp_2ZrCl_2 ergibt, wobei sehr wahrscheinlich die Teilschritte (3.12) bis (3.14) durchlaufen werden.

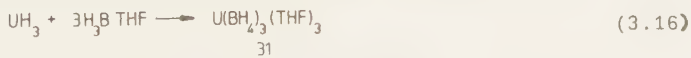


Ein alternativer Weg nach (3.15) kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.



3.4 Darstellung von $U(BH_4)_3(THF)_3$

Die Umsetzung von $UCl_3(THF)_x$ mit $NaBH_4$ führt zu einem Uranboranat, welches als $U(BH_4)_3(THF)$ beschrieben wurde ¹³⁵⁾. Wird dagegen ein aus Uran und Wasserstoff bei 250 °C erhältliches Uranhydrid, das etwa der Zusammensetzung UH_3 ¹³⁶⁾ entspricht, mit einem Überschuß an H_3B/THF umgesetzt ⁺, so färbt sich die Lösung allmählich rotbraun. Nach 2 Wochen werden nach (3.16) nur 4 % $U(BH_4)_3(THF)_3$, 31, erhalten :



Die Reaktion verläuft vermutlich wegen der äußerst geringen Löslichkeit von UH_3 so langsam.

Entgegen der Literaturangabe enthält das Uran(III)tetrahydridoborat drei Moleküle THF (die Summenformel hatte sich nur aus einer Elementaranalyse ergeben, welche wegen der ganz extremen Empfindlichkeit von 31 wohl falsch war), wie sich zweifelsfrei aus der Röntgenstrukturanalyse ergibt (Kap. 3.5).

NMR-Spektren konnten aufgrund des Paramagnetismus von U^{3+} -Verbindungen (Elektronenkonfiguration $\langle Rn \rangle 5f^3$ ¹³⁷⁾) nicht aufgenommen werden (ein 1H -NMR-Spektrum in C_7D_8 zeigte lediglich breite Signale bei 4.0 und 1.8 ppm für THF).

+ 1951 schrieben Katz und Rabinowitch ¹³⁸⁾ : "Action of Diborane, Borine Carbonyl, $BH_3 \cdot CO$ (Burg, 1937) on Uranium Metal or Uranium Hydride. No reaction resulted... It is certain, however, that both the uranium metal and the hydride were impure and reexamination is desirable."

Ein IR-Spektrum von 31 zeigt Banden bei 2420 (B-H_t, Streck-schwingung, A₁) 2190, 2130 (B-H_b, Streckschwingung A₁, E) und 1250 cm⁻¹ (Brücke, Deformationsschwingung, E), welche typisch für tridentate Boranat-Gruppen sind ¹³¹⁾ (vgl. bi-dentate Boranat-Gruppe in 30). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von 31 in Kap. 3.5 . Die Auflösung der Banden im IR-Spektrum ist jedoch wegen der schlechten Verreibbarkeit mit Nujol gering.

3.5 Röntgenstrukturanalyse von $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

3.5.1 Experimentelles

Kristalle von 31 wurden durch Überschichten einer Lösung von 31 in THF mit Pentan im KÜhlschrank erhalten. Ein Einkristall der Größe $0.2 \times 0.3 \times 0.5$ mm wurde in einem Lindemann-Röhrchen fixiert und während der Datensammlung auf -90°C gekühlt. Nach optischer Justierung dienten 11 einer Rotationsaufnahme entnommene Reflexe zur Festlegung der Elementarzelle, deren Parameter mittels automatischer Zentrierung der Reflexe und kleinster-Quadrate-Rechnung zu

$a = 7.770(4)$, $b = 9.610(6)$, $c = 13.176(11) \text{ \AA}$,
 $\alpha = 84.42(6)$, $\beta = 84.56(6)$, $\gamma = 88.27(5)^\circ$, $V = 976(1) \text{ \AA}^3$,
 $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.59 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $P\bar{1}$
 berechnet wurden.

Die Datensammlung erfolgte auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer im ω - 2θ -Scan mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung im Bereich von $2 < 2\theta < 50^\circ$ in $h, +k, +l$. Nach je 48 Reflexe wurden zwei Kontrollreflexe gemessen, deren Intensitäten bis 5 % variierten und auf deren Intensitäten die der übrigen Reflexe skaliert wurden. Die Meßbreite betrug 1° , desgleichen die Untergrundmessung; die Meßgeschwindigkeit variierte von 3 – $29.3^\circ/\text{min}$ im Bereich 150 – 2500 counts/sec . Die Intensitäten der gemessenen Reflexe wurden durch eine empirische Absorptionskorrektur im ψ -Scan korrigiert.

Nach Datenreduktion standen 2710 symmetrieeunabhängige beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ zur Strukturlösung und Verfeinerung zur Verfügung. Die Lage des Uran-Atoms ergab sich aus einer Patterson-Synthese; die Positionen der übrigen Nichtwasserstoff-Atome waren einer Differenz-Fourier-Synthese zu entnehmen.

Nach Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern waren nur einige Wasserstoff-Atome der THF-Moleküle zu erkennen. Daher wurden alle Wasserstoff-Atome im THF als rigide Gruppen mit einem gemeinsamen frei verfeinerten Temperaturfaktor gerechnet. Die Wasserstoff-Atome der BH_4 -Gruppen wurden nicht gefunden. Damit verblieb eine Restelektronendichte von etwa $15 \text{ e/\AA}^3$ um das Uran-Atom. Die Rechnung konvergierte bei $R = 0.0661$, $R_w = 0.0620$ ($R_w = \frac{\sum |F_o| - F_c|}{\sqrt{\sum |F_o| \cdot w}}$ mit $w = (\sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2)^{-1}$).

3.5.2 Diskussion der Struktur

Für die Diskussion wichtige Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 3.2, die übrigen in Tab. 3.3, Ortskoordinaten und U_{ij} -Werte in Tab. 3.4, die Lagen der Wasserstoff-Atome in Tab. 3.5.

Zur vergleichenden Diskussion standen Röntgenstrukturanalysen von $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ ¹³⁹, A; $\text{U}(\text{BH}_4)_4(\text{THF})_2$ ¹⁴⁰, B; $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ ¹⁴¹, C; $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4\text{N})_2$ ¹⁴², D;

$\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ¹⁴³, E ; sowie eine Neutronenbeugungsanalyse von $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ ¹⁴⁴, E zur Verfügung.

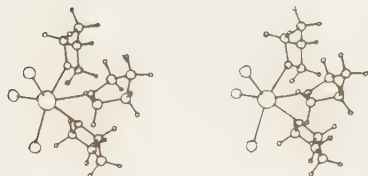
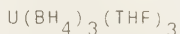


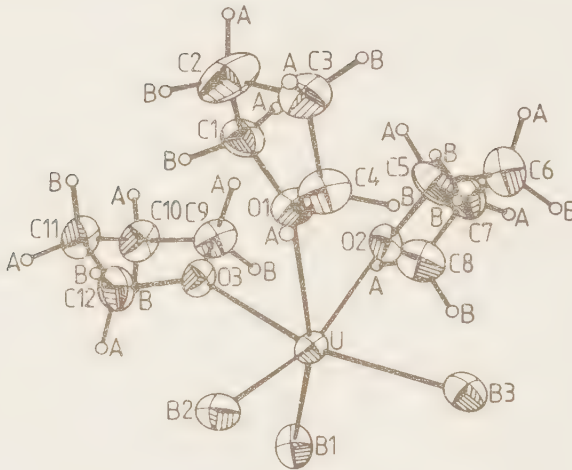
Abb. 3.1

Stereoplot von



Wie aus den Winkeln in Tab. 3.2 und dem Stereoplot hervorgeht, ist das Uran-Atom in 31 verzerrt oktaedrisch von drei BH_4 -Gruppen und drei THF-Liganden umgeben. Es liegt eindeutig eine im Gegensatz zu A monomere Substanz vor, der nächste intermolekulare Abstand ist mit $2.3 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ zwischen zwei Wasserstoff-Atomen.

Abb. 3.2 ORTEP-Plot von $U(BH_4)_3(THF)_3$



Tab. 3.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $U(BH_4)_3(THF)_3$ mit Standardabweichungen (in Å bzw Grad)

U - B1	2.69(1)	U - B2	2.64(2)	U - B3	2.63(2)
U - O1	2.579(3)	U - O2	2.570(10)	U - O3	2.541(10)
B1-U-B2	103.9(5)	B1-U-B3	98.8(5)	B1-U-O1	157.0(5)
B1-U-O2	98.4(4)	B1-U-O3	83.3(4)	B2-U-B3	99.0(6)
B2-U-O1	83.3(4)	B2-U-O2	156.6(4)	B2-U-O3	96.6(5)
B3-U-O1	101.6(4)	B3-U-O2	84.3(5)	B3-U-O3	163.2(4)
O1-U-O2	73.3(3)	O1-U-O3	74.1(3)	O2-U-O3	78.9(3)

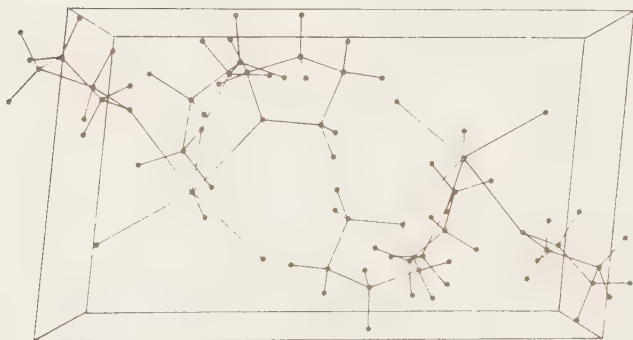
Die U-B-Abstände sind innerhalb der Standardabweichungen ungefähr gleich lang und entsprechen mit durchschnittlich $2.65 \text{ \AA}$ den in C mit $2.68(4)$ und D mit $2.61(2)$ bzw. $2.656(8)$ für die $\text{HB}(\mu\text{-H})_3\text{U(III)}$ -Gruppierung gefundenen Abständen, in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum von 31. Für die Gruppierung $\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-H})_2\text{U(III)}$ in C ergibt sich dagegen eine Bindungslänge U-B von $2.84(3) \text{ \AA}$. Verglichen mit den U-B-Abständen von $2.53(3) \text{ \AA}$ in A bzw. $2.52(1)$ in F und $2.60(2)$, $2.52(2)$ in B für die Gruppierung $\text{HB}(\mu\text{-H})_3\text{U(IV)}$ findet sich in 31 mit U(III) natürlich ein etwas größerer Abstand (Die Bindungslänge U-B für die Anordnung $\text{U(IV)}(\mu\text{-H})_2\text{B}(\mu\text{-H})_2\text{U(IV)}$ wird als $2.87(3) \text{ \AA}$ in A bzw. $2.90(1) \text{ \AA}$ in F angegeben).

Auch die Bindungslängen U-O sind innerhalb der Standardabweichungen etwa gleich lang. In der Literatur ließ sich allerdings zum Mittelwert von $2.57 \text{ \AA}$ kein Vergleichswert finden. Der U-O-Abstand ist in B mit $2.47(1) \text{ \AA}$ wie erwartet für U(IV) kürzer.

Die starke Verzerrung des Oktaeders (kleinster Winkel 73.3° bzw. 156.6° , größter Winkel 103.9°) ist auf den größeren sterischen Anspruch der Boranat-Gruppen gegenüber den THF-Liganden zurückzuführen. Überraschend ist jedoch, daß alle BH_4 -Gruppen cis zueinander stehen (fac), was nach dem Gillespie-Nyholm-Modell nicht der Fall sein sollte. Tatsächlich findet man für E, daß zwei $\text{HB}(\mu\text{-H})_3$ -Gruppen trans zueinander angeordnet sind (die dritte Boranat-gruppe steht als $\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-H})_2$ cis). Als eine erste Erklärung für die Struktur von 31 neh-

men wir an, daß THF und BH_4^- harte und weiche Liganden sind, die üblicherweise trans zueinander angeordnet sind (in B stehen die THF-Liganden allerdings wieder trans zueinander). Man sollte dabei aber nicht übersehen, daß die eigentliche Koordinierung über die Wasserstoffe der BH_4 -Gruppe erfolgt und sich daraus ganz andere Koordinationszahlen ergeben : 14 für A, 14 für B, 13 für C, 13 für D, 11 für E und 12 für 31.

Abb. 3.3 Packung der Moleküle von $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ in der Elementarzelle (entlang b gesehen)



Die zunächst hoch erscheinenden Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel sind für Schwermetallstrukturen dieser Art nicht ungewöhnlich, wie schon der Vergleich mit den Standardabweichungen der Vergleichsstrukturen zeigt.

Tab. 3.3 Bindungslängen und -winkel für $U(BH_4)_3(THF)_3$

C1 - O1	1.45(2)	C4 - O1	1.44(2)	C5 - O2	1.44(2)
C8 - O2	1.51(2)	C9 - O3	1.53(2)	C12 - O3	1.44(2)
C1 - C2	1.50(2)	C2 - C3	1.55(3)	C3 - C4	1.52(2)
C5 - C6	1.50(3)	C6 - C7	1.52(2)	C7 - C8	1.49(3)
C9 - C10	1.58(3)	C10 - C11	1.55(2)	C11 - C12	1.51(2)

C1 -O1 -U	129(1)	C4 -O1 -U	120(1)	C4 -O1 -C1	110(1)
C5 -U -O2	122(1)	C8 -O2 -U	125(1)	C8 -O2 -C5	105(1)
C9 -O3 -U	121(1)	C12-O3 -U	125(1)	C12-O3 -C9	113(1)
H1A-C1 -O1	110(2)	H1B-C1 O1	111(2)	C2 -C1 -O1	107(1)
C2 -C1 -H1B	111(2)	H2A-C2 -C1	112(2)	H2B-C2 -C1	111(2)
C3 -C2 -C1	103(2)	C3 -C2 -H2A	111(2)	C3 -C2 -H2B	112(2)
H3A-C3 -C2	111(2)	H3B-C3 -C2	112(2)	C4 -C3 -C2	102(1)
C4 -C3 -H3A	111(2)	C4 -C3 -H3B	111(2)	C3 -C4 -O1	106(1)
H4A-C4 -O1	110(2)	H4B-C4 -O1	111(1)	H4B-C4 -C3	110(2)
H5A-C5 -O2	109(2)	H5B-C5 -O2	109(2)	C6 -C5 -O2	109(1)
C6 -C5 -H5A	109(2)	C6 C5 -H5B	111(2)	H6A C6 -C5	112(2)
H6B-C6 -C5	111(2)	C7 -C6 -C5	102(2)	C7 -C6 -H6A	112(2)
C7 C6 -H6B	111(2)	H7A-C7 C6	112(2)	H7B-C7 C6	111(2)
C8 -C7 -C6	103(1)	C8 -C7 -H7A	112(2)	C8 -C7 -H7B	111(2)
C7 -C8 -O2	107(1)	H8A-C8 -O2	111(2)	H8A-C8 -C7	110(2)
H8B-C8 -O2	109(2)	H8B-C8 -C7	109(2)	H9A-C9 -O3	112(1)
H9B-C9 -O3	112(2)	C10-C9 -O3	99(1)	C10-C9 -H9A	113(2)
C10-C9 -H9B	111(2)	H10A-C10 C9	109(2)	H10B C10-C9	111(2)
C11-C10-C9	105(1)	C11-C10-H0A	111(2)	C11-C10-H10B	111(2)
H11A-C11-C10	112(2)	H11B-C11-C10	112(2)	C12-C11-C10	101(1)
C12-C11-H1A	112(2)	C12-C11-H1B	111(2)	C11-C12-O3	106(1)
H12A-C12-O3	110(2)	H12A-C12-C11	109(2)	H12B-C12-O3	111(2)
H12B-C12-C11	111(2)				

Tab. 3.4 Ortskoordinaten und U_{ij} -Werte für $U(BH_4)_3(THF)_3$ mit Standardabweichungen

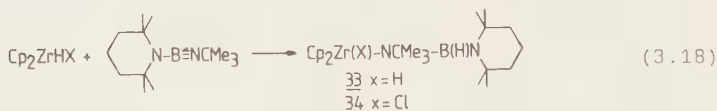
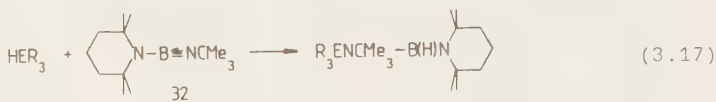
Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U	.4428(1)	.2226(0)	.2417(0)	.0287(3)	.0122(3)	.0339(3)	-.0018(2)	.0092(2)	-.0032(2)
O1	.634(1)	.001(1)	.259(1)	.041(5)	.011(4)	.042(6)	-.004(4)	-.010(5)	-.001(4)
O2	.706(1)	.258(1)	.109(1)	.046(5)	.023(5)	.042(7)	-.005(5)	-.007(5)	-.006(4)
O3	.675(1)	.277(1)	.355(1)	.027(4)	.031(5)	.041(6)	-.010(4)	-.017(4)	-.003(4)
C1	.799(2)	-.021(2)	.301(1)	.048(8)	.031(8)	.050(10)	-.011(7)	-.019(8)	.006(6)
C2	.822(3)	-.175(2)	.325(2)	.076(12)	.027(8)	.114(20)	.003(10)	-.052(14)	.004(8)
C3	.715(2)	-.238(2)	.247(2)	.067(10)	.016(7)	.073(14)	-.011(8)	-.023(10)	.007(7)
C4	.567(2)	-.133(1)	.239(2)	.050(9)	.008(6)	.092(15)	-.010(8)	-.012(10)	-.003(6)
C5	.773(2)	.149(2)	.0478(1)	.054(9)	.030(8)	.048(11)	-.009(7)	.007(8)	-.006(7)
C6	.828(3)	.212(2)	-.058(2)	.080(12)	.038(9)	.050(12)	-.005(8)	-.001(10)	-.021(9)
C7	.877(2)	.357(2)	-.036(1)	.054(9)	.039(9)	.042(10)	-.004(8)	-.000(8)	-.011(7)
C8	.746(2)	.392(2)	.044(2)	.058(9)	.022(8)	.076(14)	.010(8)	.007(10)	-.010(7)
C9	.831(2)	.363(1)	.312(1)	.047(8)	.016(6)	.063(11)	-.022(7)	-.017(8)	-.010(6)
C10	.882(2)	.421(2)	.414(1)	.061(10)	.027(8)	.061(12)	-.012(8)	-.033(9)	-.005(7)
C11	.826(2)	.307(2)	.499(1)	.050(9)	.046(9)	.052(11)	-.023(8)	-.032(9)	-.005(7)
C12	.655(2)	.265(2)	.466(1)	.044(8)	.046(9)	.039(10)	-.010(8)	-.007(8)	-.008(7)
B1	.351(2)	.493(2)	.259(1)	.054(9)	.018(7)	.033(10)	-.005(7)	-.000(8)	-.006(7)
B2	.239(2)	.087(2)	.386(2)	.037(8)	.026(8)	.046(11)	.009(8)	.001(8)	.000(6)
B3	.278(2)	.178(2)	.082(2)	.045(9)	.024(8)	.047(11)	-.016(8)	-.003(8)	.005(7)

Tab. 3.5 Lagen der Wasserstoff-Atome ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) für $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z	U
H1A	9017(20)	163(15)	2459(14)	43(13)
H1B	7992(20)	339(15)	3696(14)	43(13)
H2A	9565(27)	-2075(17)	3137(20)	43(13)
H2B	7723(27)	-2047(17)	4028(20)	43(13)
H3A	6689(23)	-3396(15)	2755(16)	43(13)
H3B	7893(23)	-2449(15)	1741(16)	43(13)
H4A	4610(21)	-1604(13)	2959(17)	43(13)
H4B	5217(21)	-1280(13)	1640(17)	43(13)
H5A	8834(22)	992(16)	796(14)	43(13)
H5B	6741(22)	726(16)	445(14)	43(13)
H6A	9361(27)	1548(17)	- 942(15)	43(13)
H6B	7219(27)	2159(17)	-1056(15)	43(13)
H7A	8744(21)	4295(17)	-1032(14)	43(13)
H7B	10041(21)	3551(17)	- 92(14)	43(13)
H8A	7931(23)	4689(16)	891(17)	43(13)
H8B	6316(23)	4317(16)	105(17)	43(13)
H9A	9330(19)	3001(14)	2759(14)	43(13)
H9B	7950(19)	4473(14)	2578(14)	43(13)
H10A	10200(22)	4345(15)	4082(14)	43(13)
H10B	8161(22)	5188(15)	4275(14)	43(13)
H11A	8106(21)	3476(17)	5735(14)	43(13)
H11B	9161(21)	2190(17)	5003(14)	43(13)
H12A	5539(20)	3350(17)	4934(13)	43(13)
H12B	6249(20)	1589(17)	4943(13)	43(13)

3.6 Umsetzungen von Cp_2ZrH_2 und $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-tert.-butylimino-boran + 145)

Die erfolgreiche Addition der Element-Wasserstoffbindung in $\text{Me}_2\text{Si(H)Cl}$, HSiCl_3 und HSnMe_3 ¹⁴⁶⁾ und verschiedenen Boranen (vgl. Kap. 4.3) an die B-N-Doppelbindung in 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-tert.-butylimino-boran, 32, veranlaßte dazu, auch die Reaktionen von Übergangsmetallhydriden mit 32 zu untersuchen.

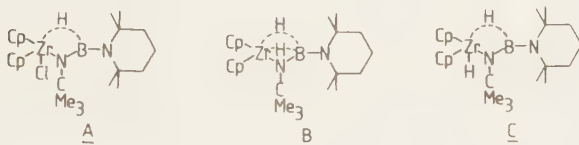


Als repräsentative Beispiele für basische Hydride wurden Cp_2ZrH_2 und $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ eingesetzt, wobei vor allem von letzterem die Eigenschaft, Alkene und Alkine zu hydrometallisieren, bekannt und wohldokumentiert ist ¹⁴⁷⁾.

Die nach (3.18) erhaltenen Hydrozirkonierungsprodukte zeigen allerdings ¹¹B-NMR-Signale, die mit einem N-metallierten Bis-amino-boran nicht vereinbar sind ($\delta^{11}\text{B}$ von 33 16.8, für 34 21.5, für $\text{HB}(\text{NR}_2)_2$ 26-28 ³²⁾, für $\text{RB}(\text{NR}_2)(\text{NRLi})$ 25 ¹⁴⁸⁾).

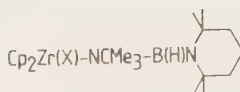
+ Die Arbeiten zu 3.6 wurden zusammen mit Herrn Dipl. Chem. U. Wietelmann durchgeführt

Ferner weisen die IR-Spektren von 33 und 34 keine terminalen BH-Valenzschwingungen bei $2400\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ auf. Mittelstarke Banden im Bereich $1865\text{--}1910\text{ cm}^{-1}$ legen jedoch Hydrid-Wasserstoff-Brückenbindungen nahe. Hierauf bauen die Struktur-



vorschläge A und B auf, wobei für B ein im Vergleich mit A noch besser abgeschirmter Bor-Kern spricht. Strukturvorschlag C für 33 kann aber nicht ausgeschlossen werden, da auch bei den Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$ (Kap. 3.3) und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{H}$ ¹⁰⁰⁾ im Falle der H-Verbindung eine Hochfeld-Verschiebung des ^{11}B -Signals um 6 ppm gegenüber der Cl-Verbindung beobachtet wurde. Damit in Einklang steht auch die Hochfeldverschiebung der Cp-Signale von 33 gegenüber 34 im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. Tab. 3.1). Ein Signal für hydridischen Wasserstoff wurde allerdings im ^1H -NMR-Spektrum von 33 nicht gefunden. Somit muß diese Struktur noch offen bleiben. Für 34 konnte eine Röntgenstrukturanalyse jedoch den Strukturvorschlag A bestätigen (Kap. 3.7). NMR-spektroskopische Daten für 33 und 34 finden sich in Tab. 3.6, die Diskussion der Struktur von 34 erfolgt im nachstehenden Abschnitt.

Tab. 3.6 NMR-Daten von



	<u>34</u>	<u>33</u>
$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6)	5.96 (10H, Cp), 1.57s (9H, ^tBu), 1.6 - 1.2m (6H, CH_2), 1.20 und 1.16 2s (12H, Pip-Me), B-H n.gef.	5.68s (10H, Cp), 1.36s (9H, ^tBu), 1.5 - 1.0m (18H, CH_2 und Pip-Me) B-H n. gef.
$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6)	21.5, $h_{1/2} = 250$ Hz (^1H -entkoppelt) 21.5, $h_{1/2} = 330$ Hz (^1H -gekoppelt)	16.8, $h_{1/2} = 190$ Hz (^1H -entkoppelt) 16.8, $h_{1/2} = 240$ Hz (^1H -gekoppelt)
$\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6)	112.6 (Cp), 56.7 (C_8), 51.7 ($\text{C}_{1,5}$), 40.7 ($\text{C}_{2,3}$), 32.3 (C_9), 35.2 und 26.4 ($\text{C}_{6,6',7,7'}$), 18.2 (C_3)	104.1 (Cp), 53.9 (C_8), 51.5 ($\text{C}_{1,5}$), 40.9 ($\text{C}_{2,3}$), 31.6 (C_9), 32.5 und 24.9 (br) ($\text{C}_{6,6',7,7'}$), 18.65 (C_3)

3.7 Röntgenstrukturanalyse von μ -Hydrido-bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirkonium-tert.-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amid-chlorid

3.7.1 Experimentelles

Kristalle von 34 wurden durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte CH_2Cl_2 -Lösung erhalten. Ein Einkristall der Größe $0.2 \times 0.3 \times 0.5$ mm wurde in einem Lindemann-Röhrchen fixiert. Nach optischer Justierung dienten 19 einem Rotationsphoto entnommene Reflexe zur Festlegung der Elementarzelle, deren Parameter aus den Diffraktometerwinkeln der zentrierten Reflexe mittels kleinster-Quadrate-Rechnung zu

$$a = 8.201(2), b = 32.111(12), c = 9.531(2) \text{ \AA},$$

$$\beta = 108.30(2)^\circ, V = 2383(1) \text{ \AA}^3, Z = 4, \rho_{\text{ber}} = 1.34 \text{ g/cm}^3$$

berechnet wurden.

Die Datensammlung erfolgte auf einem Syntex P2_1 -Diffraktometer im ω - 2θ -Scan mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung im Bereich $2 < 2\theta < 50^\circ$ in h, k, l . Nach je 48 Reflexen wurden zwei Kontrollreflexe gemessen, deren Intensitäten bis 3 % schwankten und auf deren Intensitäten die der anderen Reflexe skaliert wurden. Die Meßbreite betrug 0.7° , die Untergrundmessung 1° ; die Meßgeschwindigkeit variierte von $3-29.3^\circ/\text{min}$ im Bereich 150-2500 counts/sec. Die Intensitäten der gemessenen Reflexe wurden durch eine empirische Absorptionskorrektur im ψ -Scan korrigiert. Systematische Auslöschungen in $0k0$ mit $k = 2n+1$ und $h0l$ mit $h+1 = 2n+1$ führten zu der Raumgruppe $\text{P2}_1/n$.

Nach Datenreduktion und Intensitätsmittelung symmetrie-
äquivalenter Reflexe standen 3789 symmetrieunabhängige beob-
achtete Reflexintensitäten zur Strukturlösung und Verfeinerung
zur Verfügung.

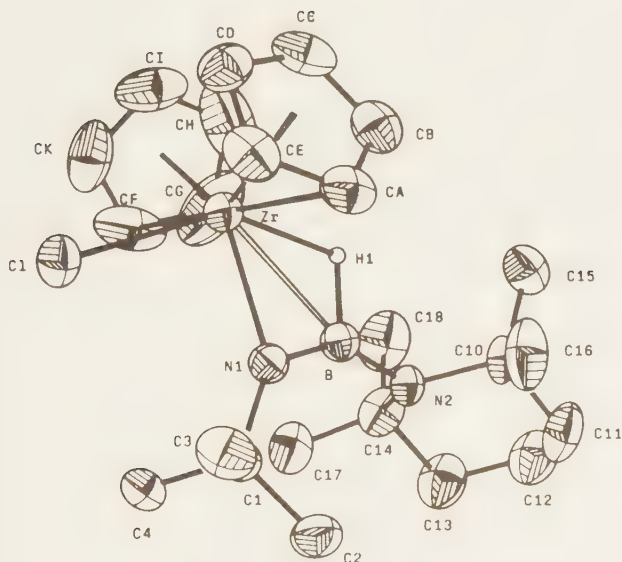
Die Lagen aller Nichtwasserstoff-Atome ergaben sich durch direk-
te Methoden. Nach anisotroper Verfeinerung dieser Atome waren
die Lagen aller Wasserstoff-Atome sichtbar. Der Wichtungs-
faktor wurde ebenfalls frei verfeinert. Die Methylgruppe von
C18 wurde als rigide Gruppe behandelt.

Die Rechnung konvergierte bei $R = 0.0431$, $R_w = 0.0336$ ($R_w =$
 $\frac{\sum (|F_o| - |F_c|) \sqrt{w}}{\sum |F_o| \sqrt{w}}$ mit $w = (\sigma^2(F_o) + 0.0000 F_o^2)^{-1}$).

3.7.2 Diskussion der Struktur

Für die Diskussion wichtige Bindungslängen und-winkel finden
sich in Tab. 3.7, die gesamten in Tab. 3.8, Ortskoordinaten
und U_{eq} -Werte in Tab. 3.9, die Wasserstoffe in Tab. 3.10 und
die U_{ij} -Werte in Tab. 3.11.

Abb. 3.4 ORTEP-Plot von 34



Das zentrale Zr-Atom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wenn man die Zentren der Cp-Liganden (C_x , C_y) und die Atome H, C1 und N1 betrachtet. Die Cp-Liganden sind η^5 -gebunden; allerdings weist jeder Cp-Ring zwei längere und drei kürzere CC-Abstände auf. Die thermischen Parameter des Ringes C(f) - C(k) legen eine Fehlordnung nahe; daher sind dessen CC-Bindungen im Durchschnitt scheinbar kürzer mit $1.352(9)$ Å als die CC-Bindungen des Cp-Ringes C(a) - C(e) mit $1.395(4)$ Å; ausserdem sind sie mit größeren Standardabweichungen behaftet.

Tab. 3.7 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel
mit Standardabweichungen (in Å bzw. Grad) von 34

Zr - Cl	2.551(1)	Zr - N1	2.211(2)	Zr - H	1.96(2)
Zr - B	2.627(2)	B - N1	1.360(3)	B - N2	1.459(4)
B - H	1.25(1)	N1 - C1	1.497(3)	N2 - C10	1.499(4)
N2 - C14	1.493(4)				
Cl-Zr-H	146.3(6)	Cl-Zr-B	119.4(2)	Cl-Zr-N1	88.7(1)
Zr-N1-B	91.5(2)	Zr-N1-C1	137.8(2)	C1-N1-B	130.5(2)
N1-B-N2	140.3(3)	N1-B-H1	102.3(9)	N2-B-H	117.4(9)
B-N2-C10	115.9(2)	B-N2-C14	120.1(3)	C10-N2-C14	117.7(2)
B-H1-Zr	107.7(12)	C _x -Zr-Cl	99.8	C _y -Zr-Cl	98.3
C _x -Zr-C _y	122.3	C _x -Zr-N1	114.1	C _y -Zr-N1	120.6
(C _x , C _y : Zentren der Cp-Ringe)					

Charakteristisch für die Struktur ist ein ZrHBN-Vierringssystem. Mit 1.360 Å liegt eine kurze BN-Bindung vor, die als Doppelbindung anzusehen ist (1.37 Å in Me₂NBCl₂¹⁴⁹), 1.33 Å in (R₂N)₂B⁺¹⁵⁰). Die ZrN-Bindung ist mit 2.211 Å nur geringfügig länger als in Verbindungen des Zr(IV) mit sp²-N-Atomen (2.070 in ClZr[N(SiMe₃)₂]₃¹⁵¹), 2.167 in Cp₂Zr(NC₄H₄)₂¹⁵²) bzw. 2.198 in Zr(NC₄H₄)₆)²⁻). Sowohl der BH- als auch der ZrH-Abstand entsprechen einer Brückenfunktion (1.25 bzw 1.35 Å in μ-Aminoboranen¹⁵³) sowie 1.73 - 1.88 Å in H-verbrückten Cp₂Zr-Verbindungen¹⁵⁴).

Die Tetramethylpiperidino-Gruppe ist stark gegen die Vier-ringe-bene verdrillt : die C10-N2-C14-Ebene schneidet letztere in einem Winkel von 77°. Damit in Übereinstimmung steht der relativ große BN2-Abstand von 1.457 Å, der eine Einfachbin-

dung zwischen sp^2 -hybridisiertem B und N anzeigt ¹⁵⁵).

Die Verbindung enthält somit ein neuartiges Bindungssystem, das an ein μ -Metallaboran erinnert. Es unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß das Bor-Atom nur dreifach koordiniert ist. Der ZrB-Abstand übertrifft den für kovalente ZrB-Bindungen zu erwartenden Abstand von $2.45 \text{ \AA}$ um $0.18 \text{ \AA}$. Dies steht im Einklang mit einer Zr-H-B-Mehrzentrenbindung, und diese Wechselwirkung dürfte für die gute Abschirmung des Bor-Atoms verantwortlich sein.

Tab. 3.8 Bindungslängen in 34 (in $\text{\AA}$ mit Standardabweichungen)

Zr-C1	2.551(1)	Zr-N1	2.211(2)	Zr-Ca	2.565(4)
Zr-Cb	2.544(4)	Zr-Cc	2.535(4)	Zr-Cd	2.511(3)
Zr-Ce	2.562(3)	Zr-Cf	2.541(7)	Zr-Cg	2.521(4)
Zr-Ch	2.509(6)	Zr-Ci	2.565(6)	Zr-Ck	2.579(5)
B-N1	1.360(3)	B-N2	1.459(4)	C1-C2	1.537(5)
C1-C3	1.535(4)	C1-C4	1.525(5)	C1-N1	1.497(3)
N2-C10	1.499(4)	N2-C14	1.493(4)	C10-C11	1.540(5)
C10-C15	1.549(5)	C10-C16	1.520(5)	C11-C12	1.511(6)
C12-C13	1.517(6)	C13-C14	1.540(5)	C14-C17	1.524(5)
C14-C18	1.552(5)	Ca-Cb	1.408(4)	Ca-Ce	1.387(4)
Ca-Ha	0.969(29)	Cb-Cc	1.394(5)	Cb-Hb	0.909(25)
Cc-Cd	1.387(4)	Cc-Hc	0.890(25)	Cd-Ce	1.401(4)
Cd-Hd	0.952(28)	Ce-He	0.947(23)	Cf-Cg	1.337(9)
Cf-Ck	1.352(8)	Cf-Hf	0.888(38)	Cq-Cn	1.387(10)
Cg-Hg	0.780(36)	Ch-Ci	1.338(8)	Ch-Hh	0.690(36)
Ci-Ck	1.345(8)	Ci-Hi	0.979(41)	Ck-Hk	0.888(36)

Tab. 3.9 Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\times 10^3$) mit Standardabweichungen für 34

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	3759(1)	1819(1)	407(1)	32(1)
Cl	1770(1)	1715(1)	-2228(1)	54(1)
B	4760(4)	1168(1)	2134(3)	31(1)
C1	2358(4)	793(1)	83(3)	44(1)
C2	2542(4)	418(1)	1120(4)	61(1)
C3	479(4)	937(1)	-336(4)	57(1)
C4	2783(4)	666(1)	-1304(4)	56(1)
N1	3485(3)	1149(1)	817(2)	33(1)
N2	5769(3)	896(1)	3315(2)	36(1)
C10	5680(4)	989(1)	4830(3)	46(1)
C11	6165(5)	595(1)	5789(4)	65(2)
C12	7818(5)	392(1)	5759(4)	77(2)
C13	7720(5)	302(1)	4173(4)	70(2)
C14	7363(4)	695(1)	3200(4)	49(1)
C15	6821(5)	1361(1)	5586(4)	75(2)
C16	3823(5)	1093(1)	4675(4)	70(2)
C17	7094(4)	560(1)	1611(4)	60(1)
C18	8963(4)	983(1)	3660(5)	80(2)
Ca	1574(4)	1916(1)	1805(3)	44(1)
Cb	3055(4)	2140(1)	2590(3)	46(1)
Cc	3222(4)	2471(1)	1698(4)	50(1)
Cd	1905(4)	2444(1)	366(4)	51(1)
Ce	858(4)	2106(1)	443(3)	46(1)
Cf	6121(7)	1723(1)	-767(7)	85(2)
Cg	6913(5)	1777(2)	678(7)	94(2)
Ch	6605(6)	2183(2)	1025(5)	99(3)
Ch	5687(6)	2367(1)	-234(8)	87(3)
Ck	5376(5)	2087(2)	-1337(5)	87(29)

Tab. 3.10 Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\times 10^3$) der
Wasserstoff-Atome in 34 mit Standardabweichungen

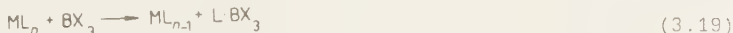
Atom	x	y	z	U
H1	5091(27)	1550(7)	2257(25)	27(6)
H2a	3739(33)	298(8)	1444(29)	49(8)
H2b	1796(35)	194(9)	649(31)	61(9)
H2c	2153(41)	481(10)	2019(38)	89(11)
H3a	270(39)	1196(10)	-1046(37)	88(11)
H3b	-282(33)	713(9)	-724(30)	61(9)
H3c	194(36)	1024(10)	520(33)	70(10)
H4a	2641(33)	898(9)	-1959(30)	57(8)
H4b	3962(34)	552(8)	-1068(30)	54(8)
H4c	2080(38)	448(10)	-1799(35)	75(10)
H11a	5235(34)	391(1)	5386(32)	59(9)
H11b	6229(35)	690(9)	6801(32)	69(9)
H12a	8900(42)	575(10)	6358(38)	93(11)
H12b	7895(43)	116(11)	6323(38)	101(12)
H13a	8816(37)	168(9)	4092(32)	68(9)
H13b	6680(48)	67(11)	3685(41)	116(14)
H15a	6551(38)	1454(10)	6315(36)	75(10)
H15b	6620(42)	1622(11)	4809(39)	91(11)
H15c	8159(44)	1304(11)	5931(39)	105(12)
H16a	3744(38)	1133(10)	5590(36)	77(10)
H16b	3004(38)	873(11)	4133(35)	82(10)
H16c	3423(40)	1373(11)	4168(37)	87(11)
H17a	6864(38)	794(10)	935(33)	79(10)
H17b	8123(40)	409(10)	1480(36)	81(11)
H17c	6062(43)	335(11)	1227(39)	95(12)
H18a	9171	1075	4661	101(15)
H18b	8762	1221	3017	173(23)
H18c	9944	833	3588	123(16)

Tab. 3.11 U_{ij} -Werte ($\times 10^3$) mit Standardabweichungen für 34

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	31(1)	32(1)	34(1)	-0(1)	12(1)	1(1)
Cl	65(1)	53(1)	36(1)	3(1)	5(1)	5(1)
B	32(2)	33(2)	33(2)	-1(1)	16(1)	1(1)
C1	46(2)	40(2)	41(2)	-4(1)	8(1)	-10(1)
C2	70(2)	46(2)	58(2)	3(2)	6(2)	-22(2)
C3	42(2)	65(2)	56(2)	-5(2)	4(2)	-18(2)
C4	75(2)	44(2)	45(2)	-13(2)	14(2)	-4(2)
N1	34(1)	33(1)	32(1)	-4(1)	12(1)	-4(1)
N2	34(1)	41(1)	31(1)	2(1)	9(1)	2(1)
C10	51(2)	56(2)	31(2)	4(1)	12(1)	3(2)
C11	75(2)	77(3)	43(2)	16(2)	19(2)	1(2)
C12	84(3)	80(3)	63(3)	34(2)	17(2)	26(2)
C13	78(2)	67(2)	69(3)	28(2)	28(2)	37(2)
C14	37(2)	56(2)	55(2)	12(2)	17(1)	11(1)
C15	98(3)	70(3)	49(2)	-19(2)	15(2)	-8(2)
C16	70(2)	101(3)	48(2)	9(2)	33(2)	18(2)
C17	65(2)	62(2)	61(2)	9(2)	32(2)	26(2)
C18	40(2)	117(4)	83(3)	12(3)	19(2)	-6(2)
Ca	40(2)	44(2)	54(2)	-5(1)	25(1)	2(1)
Cb	41(2)	53(2)	46(2)	-8(2)	16(1)	8(1)
Cc	43(2)	42(2)	68(2)	-16(2)	23(2)	-3(1)
Cd	50(2)	41(2)	63(2)	7(2)	21(2)	13(1)
Ce	31(2)	53(2)	52(2)	-4(2)	13(1)	6(1)
Cf	91(3)	70(3)	133(5)	-28(3)	90(4)	-23(3)
Cg	41(2)	120(4)	131(5)	77(4)	43(3)	19(3)
Ch	64(3)	172(6)	75(3)	-41(4)	42(3)	-68(3)
Ci	88(3)	48(2)	160(5)	9(3)	86(4)	-6(2)
Ck	62(3)	143(5)	63(3)	35(3)	29(2)	-15(3)

3.8 Reaktionen unter Ligandenabstraktion

In zwei Fällen kam es bei der Umsetzung von Übergangsmetall-Hydriden mit $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ nicht zur Bildung von Tetrahydridoboraten, sondern zur Abstraktion von PPh_3 nach (3.19) :



Dieses Verhalten wurde beobachtet bei den Reaktionen von $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{HPtCl}(\text{PPh}_3)_2$ (letzteres ist sicher ein basisches Hydrid, da es mit HBF_4 unter Wasserstoffentwicklung reagiert ¹⁵⁶) mit stöchiometrischen Mengen $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$. In beiden Fällen wurde als einziges Produkt im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ beobachtet ($\delta^{11}\text{B}$ -37.8 bzw. -38.1, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^{31}\text{P}) = 52 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 104 \text{ Hz}$; Lit. ¹⁵⁷) : $^1\text{J}(^{11}\text{B}^{31}\text{P}) = 57 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 98 \text{ Hz}$). Im Falle der Reaktion von $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ ließ sich auch $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3$, das entsprechend (3.19) entstanden war, ^1H -NMR-spektroskopisch ¹⁵⁸) identifizieren ($\delta^1\text{H}$ 7.6 - 6.7 m (30H, Phenyl), -7.9 d (1H, Hydrid)).

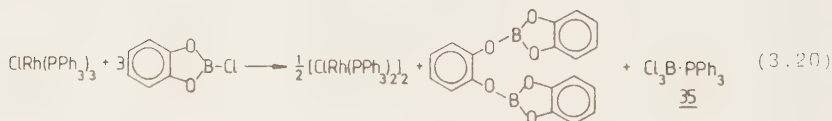
Daß diese Reaktionen nicht auf die von Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen mit $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ beschränkt sind, zeigen Umsetzungen von

- $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$

Wird Vaskas Komplex mit einem Überschuß von $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ versetzt, so zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Bildung von BHCl_2 ($\delta^{11}\text{B}$ 27.5, d), $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot \text{THF}$ ($\delta^{11}\text{B}$ 4.6, t) und $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PPh}_3$ ($\delta^{11}\text{B}$ -37.8, m) an.

- $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ mit 3

Die Reaktion verläuft nach (3.20) :

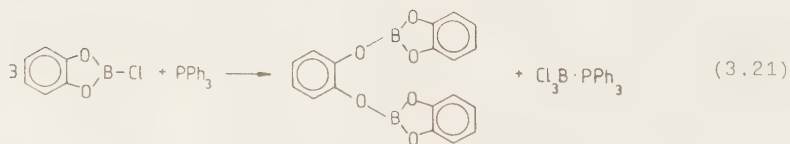


$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ wurde durch Vergleich des Schmelzpunktes und IR-Spektrums mit einer authentischen Probe ⁶³⁾ identifiziert, die Bildung von 4 und Bortrichlorid-Triphenylphosphin, 35, aus dem ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung abgeleitet (¹¹B 22.6 s (4); 3.9 d (35), ¹J(¹¹B³¹P) = 159 Hz; Intensitätsverhältnis 1.9 : 1, Theorie 2 : 1).

- $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ mit 3

Eine analoge Reaktion zu (3.20) wird beobachtet, 4 und 35 wurden ¹¹B-NMR-spektroskopisch im korrekten Molverhältnis von 1 : 1 nachgewiesen.

Der Beleg für eine baseninduzierte Symmetrisierung von 3 durch PPh_3 gelang durch stöchiometrische Reaktion der Komponenten nach (3.21) :



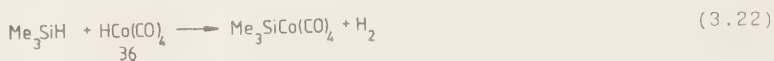
Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die gleichen Produkte 4 und 35 wie bei den Reaktionen von $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ mit 3; 35, von dem bislang Schmelzpunkt ¹⁷⁷) sowie IR-¹⁵⁹) und ^{11}B -NMR-Spektrum ¹⁶⁰) bekannt waren, wurde vollständig charakterisiert.

Die beschriebene baseninduzierte Symmetrisierung gemischter Borane findet auch bei der katalytischen Hydroborierung mit $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ statt, und zwar beim Hydroborierungsprodukt 12, da bei längerer Einwirkung des Metallkomplexes, von dem Triphenylphosphin teilweise abdissoziiert, auch Tricyclopentylboran und 4 entstanden (Kap. 2.5.3).

Eine ähnliche Ligandenabstraktion wurde auch bei der Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit BCl_3 beobachtet, die $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3 \cdot 2 \text{BCl}_3$ und $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BCl}_3$ ergab ¹⁵⁹).

3.9 Umsetzungen von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit Boran/THF und Catecholboran

Bisher wurde nur über Reaktionen basischer Übergangsmetall-Hydride mit Boranen berichtet. Bei aciden Verbindungen sollten die Reaktionen anders verlaufen; es ist dann eine H_2 -Eliminierung zu erwarten in Analogie zu (3.22) ¹⁶¹⁾ :



Auf diese Weise könnten Verbindungen mit einer Übergangsmetall-Bor-Bindung synthetisierbar sein.

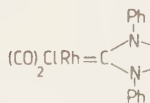
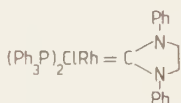
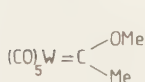
Überraschenderweise reagiert jedoch Tetracarbonylcobalt-hydrid, 36, nicht mit 1, desgleichen auch nicht mit $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT tritt im letzten Fall zwar eine Umsetzung ein, doch zeigt ein Kontrollversuch, daß dieses Produkt ($\delta^{11}\text{B}$ 8.5) durch Reaktion von - bei der Zersetzung von 36 ¹⁶²⁾ beim Erwärmen auf RT entstehendem - $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ gebildet wird. Das Produkt wurde daher nicht näher charakterisiert.

Die scheinbar widersprüchliche Tatsache, daß eine starke Säure wie $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (vgl. Kap. 3.1) nicht mit Boranen reagiert, kann damit erklärt werden, daß der saure Charakter nur in wässriger oder alkoholischer Lösung in Erscheinung tritt ($\text{Co}(\text{CO})_4^-$ ist ein schlechter Donor), in wenig polaren Lösungsmitteln aber eine kovalente Verbindung vorliegt. Tatsächlich zeigen Modellrechnungen ¹⁶³⁾, daß der Wasserstoff in 36 eine negative Partialladung trägt.

4 Umsetzungen von Boranen mit "nichtklassischen" Mehrfachbindungssystemen

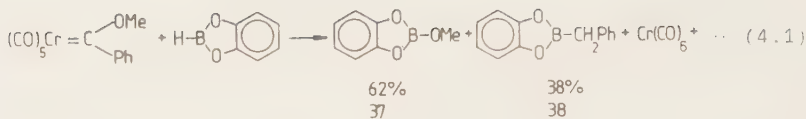
4.1 Umsetzungen mit Übergangsmetall-Carben-Komplexen

Ähnlich wie beispielsweise CC- oder CO-Doppelbindungen sollten sich auch andere nichtklassische Mehrfachbindungen hydroborieren lassen. So wurde kürzlich die Hydroborierung einer Carbin-Einheit mit 9-BBN und H_3B/THF berichtet ¹⁶⁴). Bei den Umsetzungen von 1 mit den Carbenkomplexen



trat entweder schon beim Rühren bei RT oder beim Erwärmen allmähliche Zersetzung der Komplexe ein, ohne daß eine Reaktion mit 1 zu beobachten gewesen wäre (Verfolgung der Reaktionen durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie, nur ein Signal für 1, 28.3 bis 28.9 ppm, $^1J(^{11}B^1H) = 192$ Hz). Diese Zersetzungen sind keine echten katalytischen Zersetzungen, da zum Beispiel beim zuletzt genannten Komplex eine Zugabe von nur 5 Mol % 1 nicht ausreichte, den Komplex vollständig (unter Metallabscheidung) zu zersetzen.

Lediglich bei der Umsetzung von 1 mit Pentacarbonyl-(methoxyphenylcarben)chrom war eine Reaktion von 1 zu beobachten. Die Reaktion verlief nach (4.1) :



Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte wegen der geringen Mengen nur durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie ($\delta^{11}\text{B}$ 23.6, $h_{1/2} = 70$ Hz für 37, für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BOEt}$ 23.0 ³³⁾; 34.7, $h_{1/2} = 200$ Hz für 38, Lit. 34.9 ³²⁾), IR-Spektroskopie ($\nu_{\text{C-O}}$ von Cr(CO)_6 1985 cm^{-1} , Lit. 1984 ¹⁶⁵⁾) und durch Massenspektroskopie (da für 38 berechnetes und gemessenes Isotopenmuster nicht gut übereinstimmten, wurde, um dessen Entstehung zweifelsfrei nachweisen zu können, ein hochaufgelöstes Massenspektrum der Reaktionslösung aufgenommen; die berechnete Masse von 210.085 stimmt mit der gemessenen von 210.083 sehr gut überein).

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Produktverteilung von 62 % 37 und 38 % 38 sowohl bei der Reaktion stöchiometrischer Mengen von $\text{Cr(CO)}_5\text{C(OMe)Ph}$ und 1 beim Erhitzen unter Rückfluß in Toluol als auch beim Erhitzen der Komponenten in Reinsubstanz mit einem großen Überschuß von 1 die gleiche ist (im Rahmen der Genauigkeit der Integration).

Die Entstehung von 37 und 38 kann man verstehen, wenn man annimmt, daß aus $\text{Cr(CO)}_5\text{C(OMe)Ph}$ und 1 die Bildung von 37 und intermediär $\text{Cr(CO)}_5\text{C(H)Ph}$ erfolgt, welches mit weiterem 1 zu 38 reagiert. Bei einem Überschuß von 1 entsteht

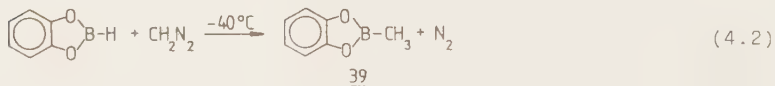
allerdings nicht zusätzlich 38; dieses Verhalten kann nicht befriedigend erklärt werden.

Bei analogen Umsetzungen mit Silizium-, Germanium- und Zinn-Hydriden beobachtet man in der Regel eine formale Einschlebung der Carbeneinheit in die Element-Wasserstoff-Bindung ¹⁶⁶⁾. Untersuchungen über den Mechanismus dieser Reaktionen ^{167,168)} ergaben einen unwesentlichen dissoziativen Weg erster Ordnung und einen hauptsächlich assoziativen zweiter Ordnung, in dem das Organoelement-Hydrid als Nukleophil das Carben-Kohlenstoff-Atom angreift. Nicht erklären können diese Untersuchungen, daß bei der Reaktion von $M(CO)_5C(OMe)Ph$, $M = Cr, W$, mit Ph_3SiH auch 30 bzw. 51 % Ph_3SiOMe entsteht ¹⁶⁶⁾, welches als analog zu 37 betrachtet werden kann. Freie Carbene treten aber nicht auf, wie schon die Arbeiten von E.O. Fischer ¹⁶⁹⁾ zeigten. Die Umsetzungen mit diesen werden im folgenden kurz behandelt.

Es gibt fast keine in der Literatur beschriebene Umsetzung von Boranen mit Carbenen ⁺. 1 reagiert glatt mit CH_2N_2 unter Bildung von 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaborolan, 39, nach (4.2). Interessanterweise muß diese Reaktion unüblich durchgeführt werden, nämlich durch direktes Zugabe von 1 zu einer CH_2N_2 -Lösung in Et_2O bei $-40\text{ }^{\circ}C$, wobei unter heftigem Aufschäumen sofortige Umsetzung erfolgt. Tropft man jedoch langsam bei

+ Lediglich eine Reaktion von $C_2B_{10}H_{12}$ mit $C(H)COOEt$, die zur Einschlebung des Carbens in alle BH-Bindungen, aber nicht in die CH-Bindungen führte, ist beschrieben worden ¹⁷⁰⁾

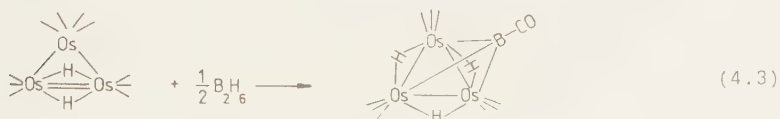
-40 °C eine Lösung von 1 in Et₂O zu der Lösung von CH₂N₂ in Et₂O, so erfolgt zu 50 % Zersetzung von CH₂N₂ in (CH₂)_n, vermutlich katalytisch ⁺.



⁺ Über katalytische Zersetzung von CH₂N₂ mit Borverbindungen, insbesondere B(OMe)₃ ^{171,172)}

4.2 Umsetzungen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen

Die Reaktion von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ mit 2 nach (4.3)⁸⁾ zeigt, daß unter Umständen auch eine Metall-Metall-Mehrfachbindung hydroboriert werden kann.



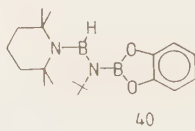
Bei keiner der drei Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ mit 1 oder $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ und $(\text{Me}_5\text{C}_5)(\text{CO})\text{Rh}=\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_5\text{Me}_5)$ mit 1 war irgendeine Reaktion festzustellen.

4.3 Umsetzungen mit der Bor-Stickstoff-Doppelbindung ¹⁴⁵⁾ +

Die Umsetzungen von 32 mit H_3B/THF und 9-BBN hatte zu den Produkten



geführt (vgl. Kap. 3.6). Es war daher von Interesse zu prüfen, ob sich 32 auch mit 1 hydroborieren ließe. Diese Reaktion erfolgt in der Tat, die Umsetzung verläuft glatt und liefert ein einheitliches Produkt, das sich bei einem sehr kleinen Ansatz noch in einer Ausbeute von 75 % isolieren läßt :



Die geringe Lewis-Acidität des Bors im Fünfring verhindert eine intramolekulare Koordination über den Stickstoff des Piperidins wie bei dem BH_3 -Addukt (beim 9-BBN-Addukt sind sterische Gründe für das Fehlen des intramolekularen Ring-schlusses verantwortlich).

+ Die Umsetzung wurde gemeinsam mit Herrn Dipl. Chem. U. Wietelmann durchgeführt.

5 Röntgenstrukturanalysen

5.1 Allgemeines

Allen nachstehend beschriebenen Röntgenstrukturanalysen ist, falls nicht in dem Text zu den jeweiligen Verbindungen etwas Abweichendes steht, folgendes gemeinsam :

- 1) Die Datensammlung erfolgte mit einem Syntex P2₁-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) im ω -2 θ -Scan.
- 2) Wenn eine Absorptionskorrektur durchgeführt wurde, erfolgte sie empirisch durch ψ -Scan.
- 3) Die Strukturrechnungen wurden mit verschiedenen SHELX-Programmen auf einem dem Diffraktometer angeschlossenen Nova 3 Computer durchgeführt. Es kam vor, daß die Rechnung mit Direkten Methoden (SHELX Befehle SOLV oder EEFS, zu keinen brauchbaren Lösungen führte . In diesen Fällen half mehrmals das MULTAN-80 Programm des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München. Die Strukturverfeinerung unter Anwendung des Programmpaketes SHELX76 erwies sich allerdings als nicht zufriedenstellend, so daß die aus der MULTAN-Rechnung erhaltenen Atomlagen als Input für die SHELX-Versionen des Kleinrechners dienten.
- 4) Die F_o/F_c -Tabellen liegen dieser Arbeit als Anlage bei, bzw. sind bei Herrn Professor Nöth einzusehen.
- 5) Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Alle übrigen An-

gaben sind bei den jeweiligen Verbindungen aufgeführt, wobei der Schwerpunkt auf der Frage liegt, warum eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde und welche Ergebnisse diese gebracht hat. Außerdem werden Besonderheiten bei der Datensammlung und der Rechnung erläutert (wie Tieftemperaturstruktur, Verfeinerungen als starre Gruppe etc.) .

Danach folgen als Tabellen :

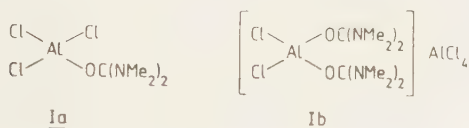
- Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome (U_{eq} definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U-Tensors) mit Standardabweichungen
- Bindungslängen (in Angström) mit Standardabweichungen
- Bindungswinkel (in °) mit Standardabweichungen
- anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichungen
- Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_i -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Wasserstoff-Atome mit Standardabweichungen

Verbindung	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Summen- formel	$C_5H_{12}AlCl_3N_2O$	$C_{21}H_{20}N_2$	$C_{19}H_{28}BNS$	$C_{26}H_{58}N_4O_2S_2Pd$	$C_{24}H_{54}Sn_2O$	$C_{15}H_{18}N_4O_6S_2$	$C_{54}H_{56}B_9P_3Pt$	$C_{14}H_{27}BN_2S$
Molmasse	249.5	300.4	309.3	570.0	596.1	494.9	1090.3	298.3
a (Å)	12.507(6)	13.797	13.177(3)	9.196(7)	9.326(2)	10.656(4)	9.874(3)	10.539(7)
b (Å)	7.033(3)	16.173	10.761(3)	9.982(9)	15.455(5)	14.678(3)	12.178(3)	12.086(11)
c (Å)	13.447(4)	15.687	13.611(3)	10.682(10)	20.686(4)	14.607(5)	24.190(5)	13.600(8)
α (°)	90	90	90	86.79(7)	90	90	94.47(2)	90
β (°)	96.47(4)	109.42	100.63(2)	74.64(7)	90	108.79(2)	96.10(2)	90
γ (°)	90	90	90	64.80(7)	90	90	112.52(3)	90
V (Å ³)	1175.4(9)	3301	1898(1)	868(1)	2982(1)	2163(1)	2649(1)	1732(1)
d (g/cm ³)	1.41	1.21	1.09	1.10	1.33	1.52	1.37	1.14
Z	4	8	4	1	4	4	?	4
μ (cm ⁻¹)	8.2	0.06	1.16	6.67	1.66	15.54	27.98	5.70
Raum- gruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$Pccn$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1^2 1_1$

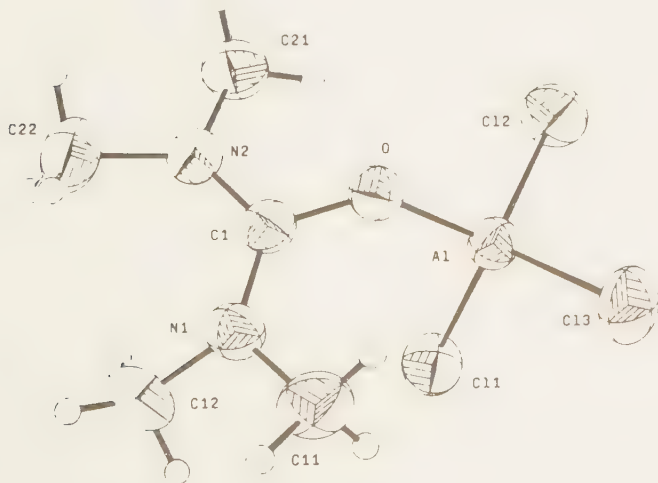
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Scan-Geschwindigkeit (%/min)	3-29.3	1.5 29.3	4-29.3	3-29.3	3-29.3	1.4-29.3	3-29.3
Messung/ Unterschied, %	0.8/0.8	1.2/1.2	1.3/1.3	0.8/0.8	0.8/0.8	1.0/1.0	0.8/0.8
Meßbereich (2 θ in °)	2-45	2 45	2-50	2 50	2-52	2-47	2-50
# gemessene Reflexe	4555	2906	4507	6088	7666	7861	3555
# Kontroll- Reflexe	194	122	196	250	306	310	150
# symmetrieunabhängige Reflexe	2074	2064	2749	2631	3615	7044	3052
# Reflexe > 2 σ für Verfeinerung	1936	3275					
# Parameter	157	311	163	176	256	258	247
Absorptions- korrektur	+	-	+	+	+	+	-
R	0.0441	0.0577	0.0700	0.0332	0.0518	0.0545	0.0553
R _w	0.0458	0.0546	0.0590	0.0334	0.0517	0.0568	0.0449
w	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003

5.2 Aluminiumchlorid/Tetramethylharnstoff, I

Der Arbeit zugrunde liegen Untersuchungen über Aluminium-Spezies in Lösungen von AlCl_3 in koordinierenden Lösungsmitteln ¹⁷³). AlCl_3 liegt in Tetramethylharnstoff (TMH) weitgehend dissoziiert vor. Aus der Lösung kristallisiert ein 1 : 1 -Addukt, dessen Struktur es zu bestimmen galt, denn es war zwischen den Strukturen Ia und Ib zu entscheiden :



Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß Struktur Ia vorliegt.



Zur vergleichenden Diskussion liegen Röntgenstrukturen von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (A) ¹⁷⁴⁾, $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{TMH}$ (B) ¹⁷⁵⁾ und $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot \text{TMH}$ (C) ¹⁷⁶⁾ vor, wobei B genauer als C bestimmt wurde.

Das Aluminium-Atom in I ist tetraedrisch von drei Cl-Atomen und einem O-Atom umgeben, die Abweichungen vom Tetraederwinkel betragen maximal 3° . Dies ist ebenfalls so in A. Die drei Al-Cl-Bindungsabstände sind innerhalb der Standardabweichung gleich lang und betragen $2.125(2) \text{ \AA}$. Dies entspricht der Verbindung A, sie wurden dort zu $2.12(1) \text{ \AA}$ bestimmt.

Auch die Bindungsverhältnisse im TMH-Liganden sind in I und B bzw. C praktisch gleich. Die Bindungslänge O-C1 ist mit $1.302(3) \text{ \AA}$ um $0.03 \text{ \AA}$ länger als in B, dafür ist die C1-N2-Bindung um $0.03 \text{ \AA}$ kürzer. Die übrigen Bindungslängen sind innerhalb einer Standardabweichung gleich.

Bemerkenswert ist auch, daß die Bindungswinkel Al-O-C1 in I und Sn-O-C1 in B mit $132.5(2)^\circ$ und $132.6(4)^\circ$ gleich sind (in C beträgt der Winkel 136.8°). Auch die übrigen Bindungswinkel im TMH-Liganden weichen um höchstens 5° vom 120° -Winkel ab.

Die Struktur verfeinerte so gut, daß keine der sonst üblichen "constraints" für die Wasserstoff-Atome eingegeben werden mußten.

Tab. I.1 Ortskoordinaten und U_{eq} -Werte für I

Atom	x	y	z	U_{eq}
Al	2499(1)	2284(1)	1164(1)	42.6(2)
C11	3741(1)	362(1)	872(1)	61.7(3)
C12	1213(1)	2288(1)	- 9(1)	75.0(3)
C13	3074(1)	5105(1)	1405(1)	67.4(3)
O	1994(1)	1454(3)	2262(1)	47.6(6)
N1	3227(2)	98(3)	3422(2)	47.6(7)
N2	1587(2)	-1354(3)	2930(2)	54.0(8)
C1	2277(2)	52(4)	2868(2)	43.1(8)
C11	3839(2)	1877(5)	3552(2)	63.9(11)
C12	3853(3)	-1621(6)	3729(3)	67.7(13)
C21	702(2)	-1677(5)	2123(3)	72.9(12)
C22	1560(3)	-2567(5)	3815(3)	80.5(14)

Tab. I.2 Bindungslängen in I

C11-Al	2.128(2)	C12-Al	2.123(2)
O -C1	1.302(3)	N1 -C1	1.330(3)
N2 -C1	1.321(2)	N2 -C21	1.478(4)
C11-H11B	0.953(3)	C11-H11C	1.033(34)
C12-H12C	0.990(38)	C21-H21A	0.998(34)
C22-H22A	0.837(2)	C22-H22B	0.963(36)
C13-Al	2.123(2)	O -Al	1.769(2)
N1 -C11	1.467(4)	N1 -C12	1.474(4)
N2 -C22	1.468(4)	C11-H11A	0.997(33)
C12-H12A	0.987(34)	C12-H12B	0.949(35)
C21-H21B	0.930(42)	C21-H21C	0.960(45)
C22-H22C	1.078(42)		

Tab. I.3 Bindungswinkel in I

C11-A1 -C12	111.8(1)	C11 A1 -C13	112.3(1)
C12-A1 -C13	109.1(1)	C11-A1 -O	106.3(1)
C12-A1 -O	108.0(1)	C13-A1 -O	109.1(1)
A1 -O -C1	132.5(2)	C1 -N1 -C11	120.6(2)
C1 -N1 -C12	123.4(2)	C11-N1 -C12	114.4(2)
C1 -N2 -C21	120.6(2)	C1 -N2 -C22	124.1(2)
C21-N2 -C22	115.0(2)	O -C1 -N1	119.7(2)
O -C1 -N2	118.2(2)	N1 -C1 -N2	122.1(2)
N1 -C11-H11A	104.3(19)	N1 -C11-H11B	112.0(18)
H11A-C11-H11B	106.8(27)	N1 -C11-H11C	108.1(20)
H11A-C11-H11C	119.6(26)	H11B-C11-H11C	106.0(27)
N1 -C12-H12B	109.3(20)	H12A-C12 H12B	108.5(29)
N1 -C12-H12C	101.9(20)	H12A-c12-H12C	110.9(26)
H12B-C12-H12C	114.5(30)	N2 -C21-H21A	110.0(17)
N2 -C21-H21B	109.7(25)	H21A-C21-H21C	107.1(22)
N2 -C21-H21C	107.1(22)	H21A-C21-H21C	109.3(36)
N2 -C22-H22A	109.7(20)	N2 -C22-H22B	103.2(21)
H22A-C22-H22B	105.9(29)	N2 -C22-H22C	111.0(22)
H22A-C22-H22C	111.5(27)	H22B-C22-H22C	115.2(30)

Tab. I.4 Anisotrope Temperaturfaktoren für I

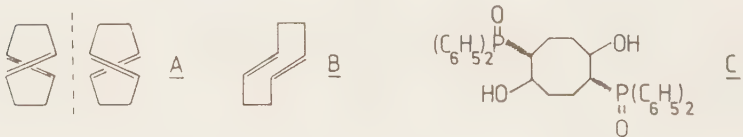
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
A1	44(1)	44(1)	40(1)	1(1)	3(1)	- 2(1)
C11	66(1)	56(1)	65(1)	- 4(1)	18(1)	10(1)
C12	66(1)	96(1)	58(1)	8(1)	-15(1)	6(1)
C13	83(1)	42(1)	75(1)	- 1(1)	5(1)	- 8(1)
O	44(1)	55(1)	45(1)	8(1)	7(1)	4(1)
N1	44(1)	56(1)	42(1)	- 1(1)	2(1)	2(1)
N2	48(1)	57(1)	57(1)	10(1)	4(1)	5(1)
C1	42(1)	51(1)	38(1)	- 1(1)	10(1)	3(1)
C11	61(2)	75(2)	54(2)	- 9(2)	- 4(1)	15(2)
C12	60(2)	74(2)	66(2)	4(2)	- 8(2)	15(2)
C21	53(2)	75(2)	87(2)	8(2)	-10(2)	13(2)
C22	81(2)	84(3)	76(2)	25(2)	7(2)	-18(2)

Tab. I.5 Ortskoordinaten und U_i -Werte der H-Atome in I

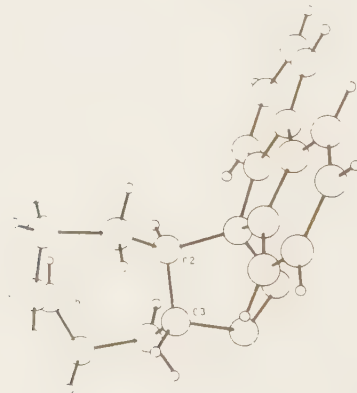
Atom	x	y	z	U
H11A	4275(25)	1903(47)	2975(24)	77(10)
H11B	3380(24)	2972(23)	3489(24)	81(10)
H11C	4222(27)	1909(49)	4274(27)	91(11)
H12A	3900(25)	-1830(46)	4459(28)	80(10)
H12B	3917(28)	-2696(49)	3400(27)	88(11)
H12C	4567(30)	-1306(49)	3523(24)	87(11)
H21A	808(24)	- 870(51)	1531(24)	83(10)
H21B	44(33)	-1487(60)	2368(31)	130(13)
H21C	753(31)	-2976(64)	1913(31)	133(14)
H22A	1904(22)	-2047(39)	4313(21)	61(9)
H22B	812(28)	-2524(48)	3935(27)	102(12)
H22C	1869(32)	-3966(60)	3686(30)	130(14)

5.3 3,3-Biphenylen-3a,4,5,8,9,9a-hexahydro-3H-6,7-E-trans-cycloocta<a>pyrazol (Cycloaddukt aus trans-trans-Cyclooctadien und Diazofluoren), II

trans-trans-Cyclooctadien kann in zwei verschiedenen Konformeren auftreten, die sich in der relativen Anordnung der Doppelbindungen zueinander unterscheiden. Molekularmechanische Rechnungen ¹⁷⁸⁾ begünstigen die rac-"twist"-Form A gegenüber der meso-Form B um ca. 7 kcal/mol.

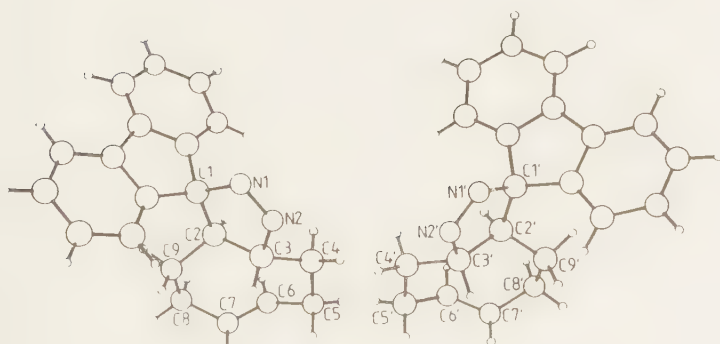


A wurde aus C in 40 proz. Ausbeute erhalten ¹⁷⁹⁾. Die Röntgenstruktur des Cycloadduktes, das sicher stereoselektiv gebildet wird, sollte den Strukturbeweis für das Olefin bilden. Das Ergebnis ist im Einklang mit den Überlegungen. Die CC-Einfachbindung zwischen C2 und C3 steht analog zu Struktur A über Kreuz mit der CC-Doppelbindung zwischen C6 und C7 (siehe erste Molekülabbildung).



In der asymmetrischen Einheit der monoklinen Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle, die Bild- und Spiegelbild-Isomeren, wie aus der zweiten Abbildung deutlich hervorgeht.

Für die Rechnungen wurde die Methylengruppe des Kohlenstoff-Atoms C5' als rigide Gruppe verfeinert, die Temperaturfaktoren der Wasserstoff-Atome wurden bei dem etwa 1.2 fachen Wert des U_{eq} -Wertes des jeweiligen Kohlenstoff-Atoms fixiert, jedoch mit Ausnahme der rigiden Gruppe nicht höher als 0.09.



Tab. II.1 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte für II

	x	y	z	U
C(1)	3763(3)	2387(2)	6962(2)	49(1)*
C(2)	2632(3)	2426(2)	6914(2)	50(1)*
C(3)	2685(3)	2976(2)	7741(2)	57(2)*
C(4)	2226(3)	2659(3)	8453(3)	80(2)*
C(5)	1051(4)	2748(3)	8185(3)	97(3)*
C(6)	615(3)	2399(2)	7262(3)	83(2)*
C(7)	494(3)	2832(2)	6532(3)	78(2)*
C(8)	750(3)	2487(3)	5762(3)	80(2)*
C(9)	1912(3)	2677(3)	5969(2)	69(2)*
C(10)	4110(2)	2877(2)	6283(2)	47(1)*
C(11)	4025(3)	3712(2)	6110(3)	62(2)*
C(12)	4438(3)	4041(2)	5482(3)	75(2)*
C(13)	4935(3)	3535(3)	5053(3)	81(2)*
C(14)	5036(3)	2694(3)	5229(3)	70(2)*
C(15)	4626(2)	2367(2)	5852(2)	53(1)*
C(16)	4633(2)	1526(2)	6199(2)	54(2)*
C(17)	5031(3)	793(3)	5981(3)	75(2)*
C(18)	4955(3)	83(3)	6431(3)	89(2)*
C(19)	4485(3)	77(2)	7081(3)	88(2)*
C(20)	4083(3)	805(2)	7311(3)	70(2)*
C(21)	4160(2)	1529(2)	6859(2)	53(1)*
N(1)	4370(2)	2757(2)	7876(2)	63(1)*
N(2)	3801(2)	3090(2)	8241(2)	68(1)*
C(1')	8686(3)	577(2)	7735(2)	58(2)*
C(2')	8301(3)	1475(2)	7824(3)	58(2)*
C(3')	7481(3)	1322(2)	8294(2)	63(2)*
C(4')	7626(3)	1720(3)	9219(3)	83(2)*
C(5')	7285(4)	2639(3)	9169(3)	97(2)*
C(6')	7761(3)	3058(3)	8562(3)	81(2)*
C(7')	7324(3)	3065(3)	7673(3)	77(2)*
C(8')	7901(3)	2916(2)	7039(3)	80(2)*
C(9')	7942(3)	1967(2)	6929(3)	68(2)*
C(10')	9843(3)	447(2)	8181(2)	61(2)*
C(11')	10445(3)	574(2)	9077(3)	76(2)*
C(12')	11488(4)	408(3)	9323(3)	95(2)*
C(13')	11919(4)	139(3)	8705(4)	97(3)*
C(14')	11347(3)	10(2)	7809(3)	76(2)*
C(15')	10293(3)	150(2)	7560(3)	59(2)*
C(16')	9476(3)	36(2)	6691(2)	58(2)*
C(17')	9505(3)	-274(2)	5875(3)	74(2)*
C(18')	8611(3)	-373(3)	5170(3)	87(2)*
C(19')	7686(3)	-185(3)	5271(3)	89(2)*
C(20')	7623(3)	122(3)	6081(3)	79(2)*
C(21')	8532(3)	250(2)	6784(2)	57(2)*
N(1')	8105(3)	18(2)	8172(2)	78(2)*
N(2')	7483(3)	409(2)	8441(2)	79(2)*

Tab. II.2 Bindungslängen in II

C(1)-C(2)	1.538(5)	C(1)-C(10)	1.526(5)
C(1)-C(21)	1.520(5)	C(1)-N(1)	1.522(4)
C(2)-C(3)	1.554(5)	C(2)-C(9)	1.540(4)
C(2)-H(2)	0.943(31)	C(3)-C(4)	1.545(6)
C(3)-N(2)	1.489(4)	C(3)-H(3)	0.979(30)
C(4)-C(5)	1.540(7)	C(4)-H(4a)	0.984(34)
C(4)-H(4b)	1.017(30)	C(5)-C(6)	1.483(6)
C(5)-H(5a)	1.016(34)	C(5)-H(5b)	0.956(38)
C(6)-C(7)	1.305(7)	C(6)-H(6)	0.898(35)
C(7)-C(8)	1.475(8)	C(7)-H(7)	0.968(33)
C(8)-C(9)	1.556(6)	C(8)-H(8a)	1.015(39)
C(8)-H(8b)	0.974(36)	C(9)-H(9a)	0.995(37)
C(9)-H(9b)	0.963(35)	C(10)-C(11)	1.376(5)
C(10)-C(15)	1.401(5)	C(11)-C(12)	1.397(6)
C(11)-H(11)	0.937(34)	C(12)-C(13)	1.379(7)
C(12)-H(12)	0.980(34)	C(13)-C(14)	1.384(6)
C(13)-H(13)	1.000(37)	C(14)-C(15)	1.387(6)
C(14)-H(14)	0.926(44)	C(15)-C(16)	1.464(5)
C(16)-C(17)	1.398(6)	C(16)-C(21)	1.395(6)
C(17)-C(18)	1.369(6)	C(17)-H(17)	0.955(37)
C(18)-C(19)	1.379(8)	C(18)-H(18)	0.928(35)
C(19)-C(20)	1.399(6)	C(19)-H(19)	0.897(34)
C(20)-C(21)	1.390(5)	C(20)-H(20)	0.927(38)
N(1)-N(2)	1.238(5)	C(1')-C(2')	1.568(5)
C(1')-C(10')	1.530(5)	C(1')-C(21')	1.529(5)
C(1')-N(1')	1.516(6)	C(2')-C(3')	1.560(6)
C(2')-C(9')	1.545(5)	C(2')-H(2')	1.069(30)
C(3')-C(4')	1.539(6)	C(3')-N(2')	1.494(5)
C(3')-H(3')	1.039(28)	C(4')-C(5')	1.553(6)
C(4')-H(4a')	1.064(37)	C(4')-H(4b')	0.988(28)
C(5')-C(6')	1.467(7)	C(6')-C(7')	1.323(7)
C(6')-H(6')	0.975(31)	C(7')-C(8')	1.486(8)
C(7')-H(7')	1.007(32)	C(8')-C(9')	1.548(5)
C(8')-H(8a')	1.040(30)	C(8')-H(8b')	1.007(30)
C(9')-H(9a')	1.076(30)	C(9')-H(9b')	1.048(39)
C(10')-C(11')	1.389(5)	C(10')-C(15')	1.402(6)
C(11')-C(12')	1.387(7)	C(11')-H(11')	0.962(37)
C(12')-C(13')	1.387(8)	C(12')-H(12')	0.936(28)
C(13')-C(14')	1.387(7)	C(13')-H(13')	0.971(41)
C(14')-C(15')	1.394(6)	C(14')-H(14')	1.069(38)
C(15')-C(16')	1.463(5)	C(16')-C(17')	1.389(6)
C(16')-C(21')	1.402(6)	C(17')-C(18')	1.364(5)
C(17')-H(17')	0.998(37)	C(18')-C(19')	1.371(7)
C(18')-H(18')	1.018(34)	C(19')-C(20')	1.395(6)
C(19')-H(19')	0.927(40)	C(20')-C(21')	1.383(5)
C(20')-H(20')	1.020(37)	N(1')-N(2')	1.247(6)

Tab. II.3 Bindungswinkel in II

C(2)-C(1)-C(10)	119.5(3)	C(2)-C(1)-C(21)	115.3(3)
C(10)-C(1)-C(21)	101.1(3)	C(2)-C(1)-N(1)	105.1(3)
C(10)-C(1)-N(1)	104.5(3)	C(21)-C(1)-N(1)	110.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)	102.5(2)	C(1)-C(2)-C(9)	112.2(3)
C(3)-C(2)-C(9)	119.3(3)	C(1)-C(2)-H(2)	105.5(18)
C(3)-C(2)-H(2)	109.9(19)	C(9)-C(2)-H(2)	106.7(15)
C(2)-C(3)-C(4)	119.8(3)	C(2)-C(3)-N(2)	105.4(3)
C(4)-C(3)-N(2)	105.1(3)	C(2)-C(3)-H(3)	109.3(19)
C(4)-C(3)-H(3)	106.7(22)	N(2)-C(3)-H(3)	110.3(17)
C(3)-C(4)-C(5)	114.8(3)	C(3)-C(4)-H(4a)	107.7(23)
C(5)-C(4)-H(4a)	106.8(20)	C(3)-C(4)-H(4b)	103.8(22)
C(5)-C(4)-H(4b)	113.7(21)	H(4a)-C(4)-H(4b)	109.9(25)
C(4)-C(5)-C(6)	106.2(4)	C(4)-C(5)-H(5a)	109.7(19)
C(6)-C(5)-H(5a)	105.3(17)	C(4)-C(5)-H(5b)	110.8(18)
C(6)-C(5)-H(5b)	113.5(18)	H(5a)-C(5)-H(5b)	111.1(30)
C(5)-C(6)-C(7)	123.0(4)	C(5)-C(6)-H(6)	121.1(19)
C(7)-C(6)-H(6)	112.1(22)	C(6)-C(7)-C(8)	121.3(4)
C(6)-C(7)-H(7)	121.1(20)	C(8)-C(7)-H(7)	113.5(22)
C(7)-C(8)-C(9)	105.4(3)	C(7)-C(8)-H(8a)	104.6(25)
C(9)-C(8)-H(8a)	112.4(22)	C(7)-C(8)-H(8b)	117.2(26)
C(9)-C(8)-H(8b)	116.6(25)	H(8a)-C(8)-H(8b)	110.6(30)
C(2)-C(9)-C(8)	116.1(4)	C(2)-C(9)-H(9a)	106.9(17)
C(8)-C(9)-H(9a)	108.7(19)	C(2)-C(9)-H(9b)	108.9(16)
C(8)-C(9)-H(9b)	108.8(20)	H(9a)-C(9)-H(9b)	107.1(29)
C(1)-C(10)-C(11)	128.5(3)	C(1)-C(10)-C(15)	111.8(3)
C(11)-C(10)-C(15)	120.4(4)	C(10)-C(11)-C(12)	119.1(4)
C(10)-C(11)-H(11)	122.4(21)	C(12)-C(11)-H(11)	118.6(21)
C(11)-C(12)-C(13)	120.2(4)	C(11)-C(12)-H(12)	119.1(22)
C(13)-C(12)-H(12)	120.7(23)	C(12)-C(13)-C(14)	121.3(4)
C(12)-C(13)-H(13)	118.8(20)	C(14)-C(13)-H(13)	119.9(20)
C(13)-C(14)-C(15)	118.5(4)	C(13)-C(14)-H(14)	122.0(25)
C(15)-C(14)-H(14)	119.4(25)	C(10)-C(15)-C(14)	120.5(3)
C(10)-C(15)-C(16)	103.0(3)	C(14)-C(15)-C(16)	131.5(4)
C(15)-C(16)-C(17)	130.7(4)	C(15)-C(16)-C(21)	109.0(3)
C(17)-C(16)-C(21)	119.2(3)	C(16)-C(17)-C(18)	118.7(4)
C(16)-C(17)-H(17)	115.1(20)	C(18)-C(17)-H(17)	125.9(20)
C(17)-C(18)-C(19)	121.6(4)	C(17)-C(18)-H(18)	117.6(23)
C(19)-C(18)-H(18)	120.8(23)	C(18)-C(19)-C(20)	120.6(4)
C(18)-C(19)-H(19)	121.6(24)	C(20)-C(19)-H(19)	117.8(24)
C(19)-C(20)-C(21)	118.2(4)	C(19)-C(20)-H(20)	122.9(21)
C(21)-C(20)-H(20)	118.9(21)	C(1)-C(21)-C(16)	110.8(3)
C(1)-C(21)-C(16)	128.5(4)	C(16)-C(21)-C(20)	120.7(3)
C(1)-N(1)-N(2)	111.9(3)	C(3)-N(2)-N(1)	113.9(3)

Fortsetzung Tab. II.3

C(2 ⁻)-C(1 ⁻)-C(10 ⁺)	114.9(3)	C(2 ⁻)-C(1 ⁻)-C(21 ⁺)	117.8(3)
C(10 ⁺)-C(1 ⁻)-C(21 ⁺)	100.6(3)	C(2 ⁻)-C(1 ⁻)-N(1 ⁻)	105.5(3)
C(10 ⁺)-C(1 ⁻)-N(1 ⁻)	109.8(3)	C(21 ⁺)-C(1 ⁻)-N(1 ⁻)	108.1(3)
C(1 ⁻)-C(2 ⁻)-C(3 ⁻)	102.4(3)	C(1 ⁻)-C(2 ⁻)-C(9 ⁻)	114.3(3)
C(3 ⁻)-C(2 ⁻)-C(9 ⁻)	116.5(3)	C(1 ⁻)-C(2 ⁻)-H(2 ⁻)	105.5(19)
C(3 ⁻)-C(2 ⁻)-H(2 ⁻)	110.0(22)	C(9 ⁻)-C(2 ⁻)-H(2 ⁻)	107.5(19)
C(2 ⁻)-C(3 ⁻)-C(4 ⁻)	119.4(3)	C(2 ⁻)-C(3 ⁻)-N(2 ⁻)	105.4(3)
C(4 ⁻)-C(3 ⁻)-N(2 ⁻)	105.9(3)	C(2 ⁻)-C(3 ⁻)-H(3 ⁻)	111.3(20)
C(4 ⁻)-C(3 ⁻)-H(3 ⁻)	106.2(19)	N(2 ⁻)-C(3 ⁻)-H(3 ⁻)	108.0(18)
C(3 ⁻)-C(4 ⁻)-C(5 ⁻)	114.2(3)	C(3 ⁻)-C(4 ⁻)-H(4a ⁻)	106.2(18)
C(5 ⁻)-C(4 ⁻)-H(4a ⁻)	113.1(19)	C(3 ⁻)-C(4 ⁻)-H(4b ⁻)	110.7(22)
C(5 ⁻)-C(4 ⁻)-H(4b ⁻)	109.7(20)	H(4a ⁻)-C(4 ⁻)-H(4b ⁻)	102.2(26)
C(4 ⁻)-C(5 ⁻)-C(6 ⁻)	106.1(4)	C(5 ⁻)-C(6 ⁻)-C(7 ⁻)	122.4(4)
C(5 ⁻)-C(6 ⁻)-H(6 ⁻)	115.9(21)	C(7 ⁻)-C(6 ⁻)-H(6 ⁻)	117.5(21)
C(6 ⁻)-C(7 ⁻)-C(8 ⁻)	123.1(4)	C(6 ⁻)-C(7 ⁻)-H(7 ⁻)	115.2(20)
C(8 ⁻)-C(7 ⁻)-H(7 ⁻)	115.8(21)	C(7 ⁻)-C(8 ⁻)-C(9 ⁻)	106.4(4)
C(7 ⁻)-C(8 ⁻)-H(8a ⁻)	104.9(21)	C(9 ⁻)-C(8 ⁻)-H(8a ⁻)	108.5(19)
C(7 ⁻)-C(8 ⁻)-H(8b ⁻)	113.5(21)	C(9 ⁻)-C(8 ⁻)-H(8b ⁻)	109.5(19)
H(8a ⁻)-C(8 ⁻)-H(8b ⁻)	113.7(27)	C(2 ⁻)-C(9 ⁻)-C(8 ⁻)	115.0(3)
C(2 ⁻)-C(9 ⁻)-H(9a ⁻)	107.4(18)	C(8 ⁻)-C(9 ⁻)-H(9a ⁻)	109.9(18)
C(2 ⁻)-C(9 ⁻)-H(9b ⁻)	105.3(16)	C(8 ⁻)-C(9 ⁻)-H(9b ⁻)	107.9(19)
H(9a ⁻)-C(9 ⁻)-H(9b ⁻)	111.3(25)	C(1 ⁻)-C(10 ⁺)-C(11 ⁺)	128.6(4)
C(1 ⁻)-C(10 ⁺)-C(15 ⁺)	111.4(3)	C(11 ⁺)-C(10 ⁺)-C(15 ⁺)	120.0(4)
C(10 ⁺)-C(11 ⁺)-C(12 ⁺)	118.0(4)	C(10 ⁺)-C(11 ⁺)-H(11 ⁺)	116.0(16)
C(12 ⁺)-C(11 ⁺)-H(11 ⁺)	125.9(16)	C(11 ⁺)-C(12 ⁺)-C(13 ⁺)	121.3(4)
C(11 ⁺)-C(12 ⁺)-H(12 ⁺)	115.7(23)	C(13 ⁺)-C(12 ⁺)-H(12 ⁺)	122.9(23)
C(12 ⁺)-C(13 ⁺)-C(14 ⁺)	122.3(5)	C(12 ⁺)-C(13 ⁺)-H(13 ⁺)	122.2(24)
C(14 ⁺)-C(13 ⁺)-H(13 ⁺)	115.5(25)	C(13 ⁺)-C(14 ⁺)-C(15 ⁺)	116.9(5)
C(13 ⁺)-C(14 ⁺)-C(16 ⁺)	127.0(16)	C(15 ⁺)-C(14 ⁺)-H(14 ⁺)	116.0(16)
C(10 ⁺)-C(15 ⁺)-C(14 ⁺)	121.5(3)	C(10 ⁺)-C(15 ⁺)-C(16 ⁺)	108.0(3)
C(14 ⁺)-C(15 ⁺)-C(16 ⁺)	130.5(4)	C(15 ⁺)-C(16 ⁺)-C(17 ⁺)	131.0(4)
C(15 ⁺)-C(16 ⁺)-C(21 ⁺)	109.0(3)	C(17 ⁺)-C(16 ⁺)-C(21 ⁺)	119.9(3)
C(16 ⁺)-C(17 ⁺)-C(18 ⁺)	119.6(4)	C(16 ⁺)-C(17 ⁺)-H(17 ⁺)	120.2(17)
C(18 ⁺)-C(17 ⁺)-H(17 ⁺)	120.1(17)	C(17 ⁺)-C(18 ⁺)-C(19 ⁺)	120.4(4)
C(17 ⁺)-C(18 ⁺)-H(18 ⁺)	124.5(19)	C(19 ⁺)-C(18 ⁺)-H(18 ⁺)	114.2(18)
C(18 ⁺)-C(19 ⁺)-C(20 ⁺)	121.8(3)	C(16 ⁺)-C(19 ⁺)-H(19 ⁺)	120.7(17)
C(20 ⁺)-C(19 ⁺)-H(19 ⁺)	117.0(23)	C(19 ⁺)-C(20 ⁺)-C(21 ⁺)	117.7(4)
C(19 ⁺)-C(20 ⁺)-H(20 ⁺)	124.1(17)	C(21 ⁺)-C(20 ⁺)-H(20 ⁺)	118.1(17)
C(1 ⁻)-C(21 ⁺)-C(16 ⁺)	110.8(3)	C(1 ⁻)-C(21 ⁺)-C(20 ⁺)	128.7(4)
C(16 ⁺)-C(21 ⁺)-C(2 ⁻)	120.5(4)	C(1 ⁻)-N(1 ⁻)-N(2 ⁻)	112.1(3)
C(3 ⁻)-N(2 ⁻)-N(1 ⁻)	114.5(4)		

Tab. II.4 Anisotrope Temperaturfaktoren für II

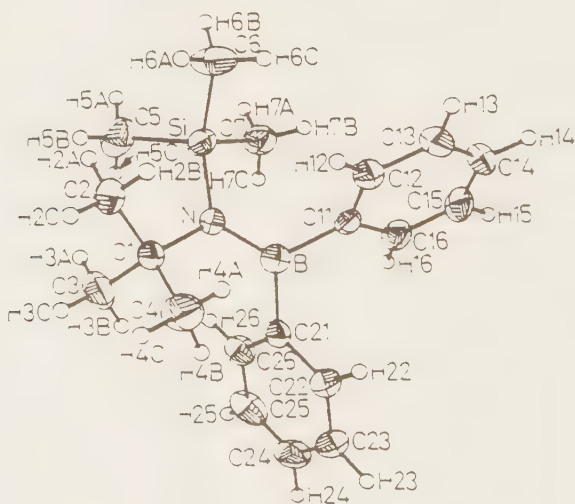
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	49(2)	50(2)	49(2)	-2(2)	18(2)	-1(2)
C(2)	55(2)	44(2)	58(2)	1(2)	26(2)	1(2)
C(3)	68(3)	46(2)	64(2)	2(2)	30(2)	3(2)
C(4)	108(4)	78(3)	69(3)	-1(2)	49(3)	-10(3)
C(5)	114(4)	91(3)	119(4)	6(3)	85(3)	1(3)
C(6)	77(3)	62(3)	134(4)	-9(3)	69(3)	-7(2)
C(7)	66(3)	61(3)	119(4)	7(3)	49(3)	0(2)
C(8)	48(3)	104(4)	87(3)	-2(3)	21(2)	-3(3)
C(9)	46(2)	101(3)	63(2)	1(2)	21(2)	-0(2)
C(10)	37(2)	50(2)	51(2)	-0(2)	9(2)	-2(2)
C(11)	57(2)	54(2)	75(3)	2(2)	22(2)	-4(2)
C(12)	73(3)	64(3)	84(3)	16(2)	21(2)	-16(2)
C(13)	72(3)	105(4)	72(3)	12(3)	33(2)	-17(3)
C(14)	58(3)	88(3)	70(3)	-10(2)	28(2)	-9(2)
C(15)	37(2)	64(2)	56(2)	-4(2)	14(2)	0(2)
C(16)	40(2)	52(2)	68(2)	-2(2)	15(2)	11(2)
C(17)	58(3)	71(3)	94(3)	-2(2)	23(2)	15(2)
C(18)	67(3)	66(3)	128(4)	0(3)	25(3)	25(2)
C(19)	69(3)	58(3)	121(4)	25(3)	10(3)	9(2)
C(20)	66(3)	63(3)	78(3)	15(2)	19(2)	11(2)
C(21)	40(2)	55(2)	58(2)	8(2)	9(2)	6(2)
N(1)	65(2)	67(2)	54(2)	1(2)	17(2)	-7(2)
N(2)	80(2)	66(2)	58(2)	-5(2)	24(2)	-13(2)
C(1 ⁻)	66(3)	46(2)	67(2)	-2(2)	27(2)	-12(2)
C(2 ⁻)	55(2)	54(2)	71(3)	-2(2)	28(2)	-6(2)
C(3 ⁻)	58(2)	68(3)	68(3)	-3(2)	26(2)	-11(2)
C(4 ⁻)	90(3)	94(4)	73(3)	-7(3)	38(3)	-8(3)
C(5 ⁻)	102(4)	106(4)	97(3)	-26(3)	52(3)	3(3)
C(6 ⁻)	74(3)	68(3)	107(4)	-28(3)	39(3)	-5(2)
C(7 ⁻)	67(3)	63(3)	108(4)	-0(3)	39(3)	1(2)
C(8 ⁻)	92(3)	57(3)	100(3)	10(2)	45(3)	7(2)
C(9 ⁻)	81(3)	51(2)	85(3)	6(2)	46(2)	-2(2)
C(10 ⁻)	67(3)	45(2)	63(3)	5(2)	11(2)	-5(2)
C(11 ⁻)	87(3)	54(3)	82(3)	0(2)	20(2)	1(2)
C(12 ⁻)	103(4)	70(3)	82(4)	1(3)	-10(3)	7(3)
C(13 ⁻)	71(3)	70(3)	127(5)	1(3)	-1(4)	10(3)
C(14 ⁻)	65(3)	57(3)	97(3)	1(2)	14(2)	8(2)
C(15 ⁻)	61(3)	36(2)	75(3)	8(2)	18(2)	0(2)
C(16 ⁻)	62(3)	44(2)	69(3)	-1(2)	24(2)	-6(2)
C(17 ⁻)	61(3)	70(3)	80(3)	-1(2)	38(2)	-2(2)
C(18 ⁻)	101(3)	90(3)	69(3)	-7(3)	28(3)	-9(3)
C(19 ⁻)	78(3)	89(3)	81(3)	-21(3)	2(2)	-13(3)
C(20 ⁻)	59(3)	81(3)	95(3)	-21(3)	21(2)	-7(2)
C(21 ⁻)	59(2)	42(2)	70(3)	-6(2)	22(2)	-8(2)
N(1 ⁻)	95(3)	58(2)	86(3)	-1(2)	38(2)	-24(2)
N(2 ⁻)	80(3)	79(3)	85(3)	-7(2)	34(2)	-28(2)

Tab. II.5 Atomkoordinaten und U_i -Werte der H-Atome in II

	x	y	z	U
H(5 ^a)	7523	2886	9759	122
H(5 ^b)	6550	2678	8925	122
H(2)	2455(21)	1880(18)	7014(18)	70
H(3)	2360(23)	3510(19)	7528(21)	80
H(4a)	2380(25)	2065(21)	8542(21)	90
H(4b)	2622(25)	2976(21)	9023(21)	90
H(5a)	856(24)	3356(21)	8120(21)	90
H(5b)	804(25)	2483(21)	8618(21)	90
H(6)	643(25)	1853(21)	7163(21)	90
H(7)	493(25)	3430(20)	6546(21)	90
H(8a)	608(29)	1873(24)	5775(25)	90
H(8b)	391(29)	2717(24)	5166(26)	90
H(9a)	2154(26)	2380(20)	5522(21)	90
H(9b)	1993(24)	3260(21)	5884(20)	90
H(11)	3715(23)	4073(19)	6410(20)	80
H(12)	4393(25)	4638(21)	5369(20)	90
H(13)	5190(24)	3778(21)	4581(21)	90
H(14)	5383(29)	2351(23)	4956(25)	90
H(17)	5281(24)	831(20)	5482(21)	90
H(18)	5226(24)	-398(20)	6279(21)	90
H(19)	4400(25)	-393(20)	7351(21)	90
H(20)	3746(24)	821(21)	7733(21)	90
H(2 ⁻)	8950(26)	1790(22)	8275(22)	80
H(3 ⁻)	6751(23)	1491(19)	7876(20)	80
H(4a ⁻)	7232(25)	1333(21)	9544(21)	90
H(4b ⁻)	8347(24)	1668(21)	9620(21)	90
H(6 ⁻)	8505(24)	3131(21)	8804(21)	90
H(7 ⁻)	6575(24)	2907(20)	7445(21)	90
H(8a ⁻)	8641(24)	3127(21)	7378(21)	90
H(8b ⁻)	7574(24)	3178(20)	6428(21)	90
H(9a ⁻)	7193(24)	1738(21)	6538(21)	90
H(9b ⁻)	8485(25)	1838(21)	6613(21)	90
H(11 ⁻)	10084(24)	738(21)	9479(20)	90
H(12 ⁻)	11869(24)	495(21)	9933(20)	90
H(13 ⁻)	12652(30)	37(24)	8864(25)	90
H(14 ⁻)	11615(24)	-228(20)	7292(21)	90
H(17 ⁻)	10176(25)	-419(21)	5801(21)	90
H(18 ⁻)	8570(24)	-488(21)	4521(21)	90
H(19 ⁻)	7077(24)	-259(21)	4796(21)	90
H(20 ⁻)	6950(25)	253(20)	6189(22)	90

5.4 Diphenyl(^tbutyl-trimethylsilylamino)boran, III

Diese Verbindung wurde synthetisiert, um ein Diarylamino-boran mit verminderter BN- π -Wechselwirkung untersuchen zu können ¹⁸⁰). Mit möglichst raumerfüllenden Gruppen am N-Atom sollte dies der Fall sein. Die ¹¹B-Verschiebung von III liegt mit 56.2 ppm bei deutlich tieferem Feld als beispielsweise Ph₂BNMe₂ mit 41.8 ppm ¹⁸¹), was auf eine abgeschwächte π -Wechselwirkung und damit auf den erwarteten sterischen Effekt hinweist.



allen Monoaminoboranen $R_2B-NR'R''$ ¹⁸²⁾. Die BN- π -Wechselwirkung kann also nur schwach ausgeprägt sein entsprechend der Länge der BN-Bindung.

Sowohl N als auch B sind planar, die Winkel weichen nur wenig vom 120° -Winkel ab. Die SiN-Bindungslänge von $1.767(6) \text{ \AA}$ entspricht einer normalen SiN-Bindung (die z.B. für die vier chemisch äquivalenten Me_3SiN -Gruppen in $[(Me_3Si)_2NBNSiMe_3]_2$ zwischen 1.741 und $1.764 \text{ \AA}$ liegt ¹⁸³⁾).

In den Rechnungen wurden die Methylgruppen der Atome C5 und C6 als starre Gruppen verfeinert.

Tab. III.1 Atomkoordinaten und U_{ij} -Werte für III

Si	1237(1)	6396(1)	3286(1)	37(1)
N	2437(2)	6525(2)	4064(2)	30(1)
C1	2911(2)	5447(3)	4727(2)	33(1)
C2	2113(2)	4827(3)	5234(3)	44(1)
C3	3391(3)	4492(3)	4120(3)	54(1)
C4	3701(3)	5956(4)	5616(3)	56(1)
C5	1067(3)	4860(3)	2611(3)	62(2)
C6	172(2)	6643(4)	3975(3)	61(2)
C7	1111(2)	7524(3)	2194(3)	47(1)
B	2999(2)	7627(3)	3952(2)	32(1)
C11	2485(2)	8940(2)	3964(2)	29(1)
C12	1849(2)	9182(3)	4660(2)	38(1)
C13	1430(2)	10346(3)	4732(3)	46(1)
C14	1626(2)	11287(3)	4090(3)	47(1)
C15	2245(3)	11079(3)	3394(3)	48(1)
C16	2681(2)	9930(3)	3347(2)	40(1)
C21	4122(2)	7653(3)	3783(2)	34(1)
C22	4837(2)	8446(3)	4346(2)	44(1)
C23	5786(2)	8568(3)	4120(3)	51(1)
C24	6043(2)	7926(3)	3307(3)	54(1)
C25	5353(3)	7154(3)	2729(3)	53(1)
C26	4407(2)	7007(3)	2969(2)	42(1)

Tab. III.2 Bindungslängen in III

Si - N	1.767(6)	Si - C5	1.871(7)	Si - C6	1.866(7)	Si - C7	1.866(7)
N - C1	1.523(6)	N - B	1.433(6)	C1 - C2	1.530(7)	C1 - C3	1.521(6)
C1 - C4	1.538(6)	C2 - H2A	0.983(25)	C2 - H2B	1.021(29)	C2 - H2C	0.911(29)
C3 - H3A	0.965(28)	C3 - H3B	0.976(34)	C3 - H3C	0.927(28)	C4 - H4A	0.990(35)
C4 - H4B	0.967(36)	C4 - H4C	0.972(33)	C5 - H5A	0.960	C5 - H5B	0.960
C5 - H5C	0.960	C6 - H6A	0.960	C6 - H6B	0.960	C6 - H6C	0.960
C7 - H7A	0.950(33)	C7 - H7B	0.972(36)	C7 - H7C	0.928(28)	B - C11	1.579(6)
B - C21	1.586(7)	C11 - C12	1.397(6)	C11 - C16	1.396(6)	C12 - C13	1.387(6)
C12 - H12	0.933(29)	C13 - C14	1.377(6)	C13 - H13	0.932(31)	C14 - C15	1.373(7)
C14 - H14	0.967(31)	C15 - C16	1.378(6)	C15 - H15	0.950(32)	C16 - H16	0.929(29)
C21 - C22	1.401(6)	C21 - C26	1.391(6)	C22 - C23	1.384(6)	C22 - H22	0.985(30)
C23 - C24	1.374(7)	C23 - H23	1.019(29)	C24 - C25	1.374(7)	C24 - H24	1.033(37)
C25 - C26	1.392(6)	C25 - H25	0.877(28)	C26 - H26	0.944(21)		

Tab. III.3 Bindungswinkel in III

Si - N - C5	111.5(2)	C4 - H4B - H4A	115.3(28)
Si - N - C6	115.1(2)	C4 - H4C - H4A	109.2(29)
Si - N - C7	109.9(2)	C4 - H4C - H4B	103.5(28)
Si - C5 - C6	108.5(3)	C5 - H5A - Si	109.5(2)
Si - C5 - C7	102.9(2)	C5 - H5B - Si	109.5(2)
Si - C6 - C7	108.3(2)	C5 - H5C - Si	109.5(2)
Si - N - C1	121.4(2)	C5 - H5B - H5A	109.5(2)
Si - N - B	117.4(2)	C5 - H5C - H5A	109.5(2)
N - B - C1	120.8(3)	C5 - H5C - H5B	109.5(2)
C1 - C2 - N	108.9(3)	C6 - H6A - Si	109.5(2)
C1 - C3 - N	113.0(3)	C6 - H6B - Si	109.5(2)
C1 - C4 - N	109.2(3)	C6 - H6C - Si	109.5(2)
C1 - C3 - C2	110.0(3)	C6 - H6B - H6A	109.5(2)
C1 - C4 - C2	106.0(3)	C6 - H6C - H6A	109.5(2)
C1 - C3 - C4	109.5(3)	C6 - H6C - H6B	109.5(2)
C2 - H2A - C1	112.3(16)	C7 - H7A - Si	109.6(17)
C2 - H2B - C1	109.3(16)	C7 - H7B - Si	112.8(21)
C2 - H2C - C1	111.7(20)	C7 - H7C - Si	107.3(18)
C2 - H2B - H2A	108.9(22)	C7 - H7B - H7A	112.0(28)
C2 - H2B - H2C	109.3(23)	C7 - H7C - H7A	109.0(26)
C2 - H2C - H2B	105.0(25)	C7 - H7C - H7B	105.8(26)
C3 - H3A - C1	110.5(18)	B - C11 - N	119.6(3)
C3 - H3B - C1	112.0(19)	B - C21 - N	125.2(3)
C3 - H3C - C1	107.7(20)	B - C21 - C11	115.2(3)
C3 - H3B - H3A	108.3(25)	C11 - C12 - B	120.2(3)
C3 - H3B - H3C	109.0(24)	C11 - C16 - B	123.1(3)
C3 - H3C - H3B	109.3(26)	C11 - C16 - C12	116.6(3)
C4 - H4A - C1	110.5(18)	C12 - C13 - C11	121.7(3)
C4 - H4B - C1	108.2(18)	C12 - H12 - C11	122.4(18)
C4 - H4C - C1	110.0(19)	C12 - H12 - C13	115.9(18)

Tab. III.4 Anisotrope Temperaturfaktoren für III

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si	30(1)	37(1)	42(1)	1(1)	4(1)	- 6(1)
N	29(1)	26(1)	37(1)	- 1(1)	7(1)	- 1(1)
C1	32(2)	28(2)	40(2)	8(1)	8(1)	2(1)
C2	46(2)	34(2)	51(2)	11(2)	11(2)	- 1(2)
C3	60(2)	40(2)	70(2)	15(2)	24(2)	13(2)
C4	48(2)	61(3)	54(2)	22(2)	- 2(2)	- 2(2)
C5	65(3)	56(2)	57(2)	- 2(2)	- 9(2)	-16(2)
C6	31(2)	82(3)	71(3)	10(3)	10(2)	- 2(2)
C7	39(2)	52(2)	47(2)	4(2)	- 2(2)	0(2)
B	35(2)	37(2)	23(2)	- 5(2)	4(2)	0(2)
C11	26(2)	27(2)	32(2)	0(1)	3(2)	- 6(1)
C12	35(2)	37(2)	44(2)	2(2)	10(2)	0(1)
C13	34(2)	46(2)	58(2)	- 8(2)	12(2)	5(2)
C14	40(2)	32(2)	67(2)	- 3(2)	5(2)	8(2)
C15	53(2)	27(2)	63(2)	14(2)	5(2)	- 4(2)
C16	41(2)	36(2)	44(2)	4(2)	11(2)	- 7(2)
C21	33(2)	28(2)	40(2)	7(1)	7(1)	2(1)
C22	33(2)	39(2)	62(2)	- 2(2)	13(2)	- 4(2)
C23	30(2)	47(2)	77(3)	3(2)	10(2)	- 7(2)
C24	32(2)	60(2)	74(3)	19(2)	19(2)	2(2)
C25	57(2)	64(2)	45(2)	7(2)	26(2)	21(2)
C26	42(2)	43(2)	40(2)	4(2)	9(2)	5(2)

Tab. III.5 Atomkoordinaten und U_{11} -Werte der H-Atome in III

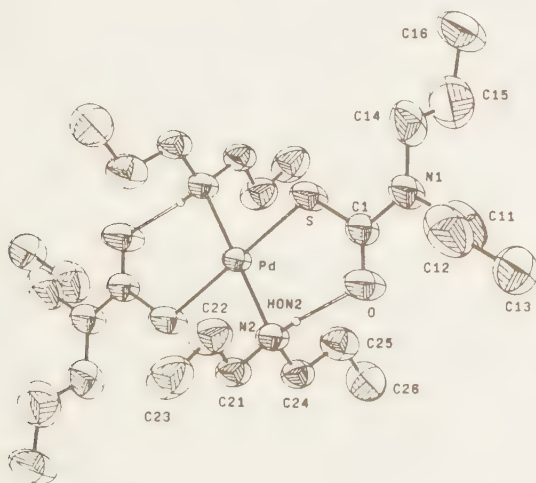
Atom	x	y	z	U
H2A	1562(19)	4480(24)	4724(20)	21(6)
H2B	1828(21)	5463(25)	5676(21)	55(9)
H2C	2377(22)	4218(28)	5683(22)	48(9)
H3A	2899(22)	4143(27)	3574(22)	61(9)
H3B	3926(24)	4853(29)	3814(22)	69(10)
H3C	3651(22)	3865(27)	4573(22)	62(9)
H4A	3402(24)	6586(31)	6014(25)	87(11)
H4B	4269(25)	6236(30)	5331(24)	59(10)
H4C	3974(25)	5283(32)	6075(26)	65(11)
H5A	421	4834	2170	72(11)
H5B	1115	4207	3113	83(13)
H5C	1577	4753	2203	85(14)
H6A	225	6070	4541	135(19)
H6B	- 447	6506	3506	85(12)
H6C	191	7478	4232	140(21)
H7A	1697(22)	7502(27)	1899(22)	59(9)
H7B	955(25)	8360(33)	2394(26)	72(12)
H7C	569(23)	7274(27)	1702(22)	61(9)
H12	1708(20)	8589(25)	5129(21)	54(9)
H13	993(21)	10479(25)	5189(21)	57(9)
H14	1347(22)	12095(28)	4191(23)	68(10)
H15	2384(23)	11740(29)	2965(23)	52(9)
H16	3083(20)	9843(25)	2853(20)	47(8)
H22	4643(21)	8959(26)	4896(22)	59(9)
H23	6314(23)	9128(29)	4538(23)	74(10)
H24	6743(25)	8025(31)	3118(26)	86(11)
H25	5498(19)	6760(24)	2193(20)	45(8)
H26	3941(16)	6469(21)	2571(16)	21(6)

5.5 Bis-(dipropylamin)palladium-di(monothiopropylcarbamamat), IV

Bei der Reaktion von Palladium(II)chlorid mit Natrium-monothiopropylcarbamamat in Methanol fallen zwei gelbe Produkte an, die man für die cis- und trans-Isomeren hielt :



Ferner wurde noch eine rote Verbindung isoliert, deren Zusammensetzung ebenfalls einem PdL_2 entsprechen sollte, offenbar aber anders aufgebaut ist ¹⁸⁴). Die roten Kristalle enthielten keine Einkristalle. Eines der gelben Produkte zeigte zwar schöne Rhomben, die aber bei der Montage in dünnrote Schichten aufsplitterten. Somit konnte nur eine der drei Verbindungen röntgenographisch untersucht werden.



Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß das untersuchte Produkt weder das eine noch das andere Isomere ist, sondern ein Addukt von zwei Molekülen Dipropylamin (welches wohl durch Solvolyse des Carbamates entstand) an $\text{Pd}(\text{SCONPr}_2)_2$, wodurch beide Carbamatreste transständig, aber nur noch monodentat an das Pd-Atom gebunden sind.

Das Palladium-Atom liegt auf einem Inversionszentrum und ist quadratisch-planar (16e-Komplex) von 4 Liganden umgeben. Die Bindungslänge Pd-S ist mit $2.361(4) \text{ \AA}$ etwas länger, als bei anderen schwefelhaltigen, aber bidentaten Liganden gefunden wird, z.B. $2.313(2)$ und $2.330(3) \text{ \AA}$ in der Verbindung $\text{Pd}_2(\text{SCMe}_3)_2(\text{S}_2\text{CSCMe}_3)_2$ ¹⁸⁵⁾ oder $2.291(2)$ in $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{SCPhCHCPhO})$ ¹⁸⁶⁾, weil durch die monodentate Bindungsweise keine π -Elektronendelokalisierung vorliegt.

Auch der PdN-Abstand ist mit $2.107(6) \text{ \AA}$ länger als mit $2.028(6)$ in $\text{Pd}(\text{F}_6\text{-acac})_2(\text{NHMe}_2)_2$ ¹⁸⁷⁾.

Es besteht eine Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff am Amin-Stickstoff und dem Sauerstoff der Carbonylgruppe ($1.92 \text{ \AA}$). In der Propylkette C11-C12-C13 liegt Fehlordnung vor; daher sind die Bindungslängen in der Kette chemisch nicht sinnvoll und es verbleibt eine Restelextronendichte von $0.8 \text{ e/\AA}^3$ an C12.

Die Temperaturfaktoren der Wasserstoff-Atome, die als starre Gruppen verfeinert wurden, entsprachen dem 1.2 fachen Wert der Temperaturfaktoren der jeweiligen C-Atome.

Tab. IV.1 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte für IV

atom	x	y	z	U
Pd	0	0	0	43(1)*
S	-766(2)	988(2)	2120(1)	77(1)*
O	2007(6)	1371(6)	1752(4)	93(3)*
N(1)	336(6)	1976(6)	3746(4)	76(3)*
N(2)	2174(5)	357(5)	-595(4)	54(2)*
C(1)	695(7)	1457(7)	2528(5)	58(3)*
C(11)	1529(11)	2628(9)	4039(7)	105(5)*
C(12)	2802(13)	1428(10)	4383(8)	119(6)*
C(13)	4025(9)	2157(9)	4651(7)	99(4)*
C(14)	-1085(9)	2010(9)	4830(7)	93(4)*
C(15)	-2387(13)	3444(11)	5194(10)	138(7)*
C(16)	-3707(10)	3505(10)	6465(7)	120(5)*
C(21)	3771(6)	-1010(7)	-964(5)	60(3)*
C(22)	4007(8)	-2123(7)	63(7)	81(4)*
C(23)	5697(8)	-3456(8)	-309(8)	96(4)*
C(24)	2108(7)	1507(7)	-1535(5)	59(3)*
C(25)	616(8)	2970(8)	-1118(6)	79(4)*
C(26)	657(10)	4170(8)	-2032(7)	98(4)*
Hon(2)	2171(81)	559(71)	130(61)	90

Tab. IV.2 Bindungslängen in IV

Pd-S	2.361(4)	Pd-N(2)	2.107(6)
Pd-Sa	2.361(4)	Pd-N(2a)	2.107(6)
S-C(1)	1.760(8)	O-C(1)	1.247(8)
N(1)-C(1)	1.352(8)	N(1)-C(11)	1.595(14)
N(1)-C(14)	1.498(9)	N(2)-C(21)	1.491(6)
N(2)-C(24)	1.485(8)	N(2)-Hon(2)	0.823(71)
C(11)-C(12)	1.390(12)	C(12)-C(13)	1.665(17)
C(14)-C(15)	1.412(11)	C(15)-C(16)	1.562(13)
C(21)-C(22)	1.519(9)	C(22)-C(23)	1.522(8)
C(24)-C(25)	1.504(8)	C(25)-C(26)	1.519(11)
N(2a)-Pd	2.107(6)		

Tab. IV.3 Bindungswinkel in IV

S-Pd-N(2)	95.3(2)	S-Pd-Sa	180.0(1)
N(2)-Pd-Sa	84.7(2)	S-Pd-N(2a)	84.7(2)
N(2)-Pd-N(2a)	180.0(1)	Sa-Pd-N(2a)	95.3(2)
Pd-S-C(1)	115.4(2)	C(1)-N(1)-C(11)	116.4(5)
C(1)-N(1)-C(14)	126.0(7)	C(11)-N(1)-C(14)	117.6(6)
Pd-N(2)-C(21)	115.4(4)	Pd-N(2)-C(24)	115.0(4)
C(21)-N(2)-C(24)	112.0(4)	Pd-N(2)-Hon(2)	95.1(56)
C(21)-N(2)-Hon(2)	100.6(40)	C(24)-N(2)-Hon(2)	116.8(52)
S-C(1)-O	123.7(5)	S-C(1)-N(1)	117.4(5)
O-C(1)-N(1)	116.9(7)	N(1)-C(11)-C(12)	105.4(8)
C(11)-C(12)-C(13)	103.5(8)	N(1)-C(14)-C(15)	113.7(8)
C(14)-C(15)-C(16)	113.0(8)	N(2)-C(21)-C(22)	113.9(4)
C(21)-C(22)-C(23)	112.5(5)	N(2)-C(24)-C(25)	113.7(4)
C(24)-C(25)-C(26)	112.8(5)		

Tab. IV.4 Anisotrope Temperaturfaktoren für IV

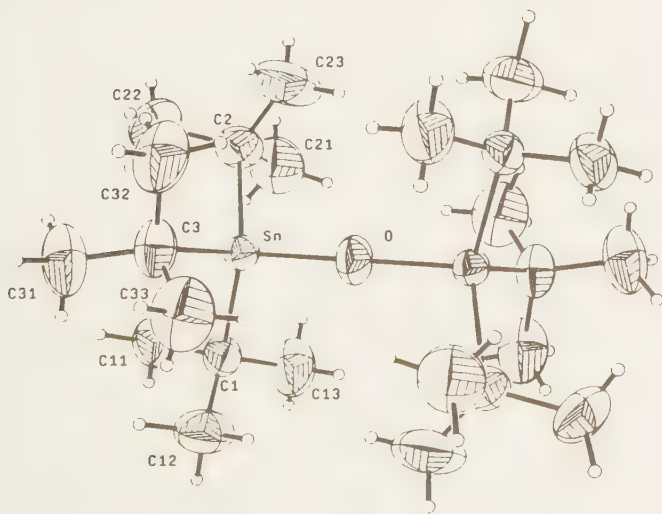
atom	U	U	U	U	U	U
Pd	38(1)	69(1)	32(1)	-7(1)	-7(1)	-31(1)
S	65(1)	139(2)	46(1)	-28(1)	1(1)	-66(1)
O	78(3)	175(5)	51(3)	-28(3)	1(2)	-84(3)
N(1)	70(3)	126(5)	49(3)	-25(3)	-8(2)	-59(3)
N(2)	47(2)	78(3)	41(3)	-4(3)	-7(2)	-34(2)
C(1)	57(3)	88(4)	42(3)	-8(3)	-14(3)	-39(3)
C(11)	134(7)	98(6)	60(5)	-17(4)	-20(5)	-28(5)
C(12)	164(9)	106(7)	69(5)	3(5)	-25(6)	-44(7)
C(13)	82(5)	135(7)	98(6)	-20(5)	-29(4)	-56(5)
C(14)	87(5)	121(6)	85(5)	-30(5)	-28(4)	-49(5)
C(15)	123(8)	141(9)	149(9)	-33(7)	-22(7)	-58(7)
C(16)	92(6)	162(8)	81(6)	-30(5)	10(5)	-47(6)
C(21)	50(3)	86(4)	51(3)	-6(3)	-8(3)	-38(3)
C(22)	64(4)	86(5)	92(5)	11(4)	-16(4)	-36(4)
C(23)	70(5)	85(5)	132(7)	14(5)	-24(4)	-34(4)
C(24)	58(3)	82(4)	44(3)	-0(3)	-11(3)	-39(3)
C(25)	74(4)	97(5)	63(4)	3(4)	-15(3)	-35(4)
C(26)	106(6)	87(5)	86(6)	8(4)	-21(5)	-31(5)

Tab. IV.5 Atomkoordinaten und U_{11} -Werte der H-Atome in IV

atom	x	y	z	U
H(11a)	925	3378	4730	122
H(11b)	1966	3043	3293	122
H(12a)	2378	1023	5141	144
H(12b)	3401	665	3701	144
H(13a)	4954	1399	4897	122
H(13b)	3399	2928	5325	122
H(13c)	4426	2566	3885	122
H(14a)	666	1620	5556	114
H(14b)	-1531	1393	4572	114
H(15a)	-1915	4106	5306	164
H(15b)	-2941	3765	4525	164
H(16a)	-4558	552	6668	144
H(16b)	-317	3194	7145	144
H(16c)	-4	2857	6364	144
H(21a)	3795	1482	-1719	74
H(21b)	4676	-124	-1147	74
H(22a)	3112	-1637	838	98
H(22b)	3149	-2465	206	98
H(23a)	3787	-4127	365	116
H(23b)	6366	-3128	-444	116
H(23c)	3805	-5953	-1182	116
H(24a)	3096	1665	-1666	75
H(24b)	2083	1146	-2326	75
H(25a)	-371	2635	-1067	96
H(25b)	573	3289	-288	96
H(26a)	-317	578	-1720	120
H(26b)	677	3871	-2863	120
H(26c)	1637	4549	-2089	120

5.6 Hexakis(tert.-butyl)distannoxan, V

Die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ von Stannoxanen liegen gewöhnlich um 450 Hz ¹⁸⁸⁾. Eine Kopplungskonstante von 617 Hz wurde dagegen in $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ gefunden, für welches eine Röntgenstrukturanalyse erstmalig eine lineare Sn-O-Sn Anordnung ergab ¹⁸⁹⁾. Für $(^t\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ wurde sogar eine Kopplungskonstante von 916 Hz gemessen ¹⁹⁰⁾. Eine Röntgenstrukturanalyse sollte herausfinden, ob dieses Molekül ebenfalls ein lineares Sn-O-Sn-Gerüst enthält. Die Kenntnis einer hinreichenden Anzahl von Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ und Bindungswinkeln am Sauerstoff würde die Aufstellung einer der KARPLUS-Gleichung ¹⁹¹⁾ analogen Beziehung ermöglichen.



Das Ergebnis der Strukturbestimmung bestätigt die erwartete Linearität der Sn-O-Sn-Anordnung, das Sauerstoff-Atom liegt auf einem Inversionszentrum. Die Bindungslängen Sn-O mit $1.954(1) \text{ \AA}$ und Sn-C mit einem Mittel von $2.197(4) \text{ \AA}$ sind, vermutlich wegen des höheren sterischen Anspruches der ^tButylgruppen etwas größer als in $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ mit $1.919(1)$ und $2.167(2) \text{ \AA}$.

In den Rechnungen wurden die Methylgruppen der Atome C21, C22, C23 und C32 als starre Gruppen verfeinert. Die Temperaturfaktoren aller Wasserstoff-Atome wurden als gemeinsame freie Variable verfeinert.

Tab. V.1 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte für V

Atom	x	y	z	U
Sn	10456(1)	9106(1)	9700(1)	38(1)
O	10000	10000	10000	59(1)
C(1)	12781(4)	9065(1)	9495(3)	56(1)
C(11)	13182(4)	8445(2)	9019(3)	71(1)
C(12)	13580(6)	9060(3)	9623(4)	89(2)
C(13)	13249(5)	9651(2)	8978(4)	98(2)
C(2)	9234(4)	8888(2)	8518(3)	69(1)
C(21)	9989(8)	9186(3)	7725(3)	102(2)
C(22)	9167(6)	8158(2)	8374(4)	102(2)
C(23)	7786(5)	9190(3)	8581(4)	124(3)
C(3)	9758(4)	8523(2)	10812(2)	61(1)
C(31)	10332(5)	7837(2)	10739(4)	94(2)
C(32)	8094(5)	8475(2)	10813(4)	101(2)
C(33)	10188(7)	8854(3)	11637(3)	102(2)

Tab. V.2 Bindungslängen in V

Sn-O	1.954(1)	Sn-C(1)	2.193(4)
Sn-C(2)	2.200(4)	Sn-C(3)	2.198(4)
O-Sna	1.954(1)	C(1)-C(11)	1.526(5)
C(1)-C(12)	1.553(7)	C(1)-C(13)	1.516(6)
C(2)-C(21)	1.553(7)	C(2)-C(22)	1.529(6)
C(2)-C(23)	1.489(7)	C(3)-C(31)	1.520(6)
C(3)-C(32)	1.554(6)	C(3)-C(33)	1.503(6)

Tab. V.3 Bindungswinkel in V

O-Sn-C(1)	106.6(1)	O-Sn-C(2)	106.1(1)
C(1)-Sn-C(2)	112.6(1)	O-Sn-C(3)	105.7(1)
C(1)-Sn-C(3)	112.6(1)	C(2)-Sn-C(3)	112.5(1)
Sn-O-Sna	180.0	Sn-C(1)-C(11)	110.2(2)
Sn-C(1)-C(12)	110.4(3)	C(11)-C(1)-C(12)	107.4(3)
Sn-C(1)-C(13)	109.3(3)	C(11)-C(1)-C(13)	110.3(4)
C(12)-C(1)-C(13)	109.3(4)	Sn-C(2)-C(21)	109.4(3)
Sn-C(2)-C(22)	110.1(3)	C(21)-C(2)-C(22)	107.2(4)
Sn-C(2)-C(23)	109.2(3)	C(21)-C(2)-C(23)	108.0(4)
C(22)-C(2)-C(23)	112.8(4)	Sn-C(3)-C(31)	110.4(3)
Sn-C(3)-C(32)	109.3(3)	C(31)-C(3)-C(32)	107.0(3)
Sn-C(3)-C(33)	109.5(3)	C(31)-C(3)-C(33)	113.3(4)
C(32)-C(3)-C(33)	107.1(4)		

Tab. V.4 Anisotrope Temperaturfaktoren für V

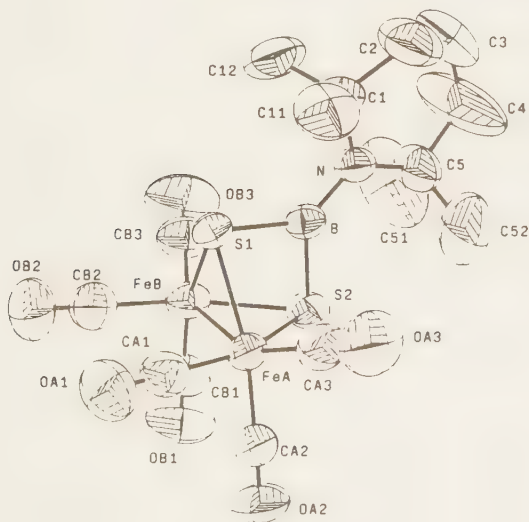
atom	U	U	U	U	U	U
Sn	37(1)	36(1)	41(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
O	68(2)	39(2)	72(2)	-8(2)	3(2)	11(2)
C(1)	40(2)	46(2)	81(2)	1(2)	4(2)	3(1)
C(11)	62(2)	61(2)	90(3)	-3(2)	14(2)	16(2)
C(12)	59(3)	104(4)	105(4)	-23(3)	-14(3)	10(2)
C(13)	68(3)	64(2)	161(5)	18(3)	35(3)	-2(2)
C(2)	75(2)	70(2)	61(2)	-22(2)	-23(2)	9(2)
C(21)	141(4)	106(4)	61(3)	4(2)	-22(3)	7(3)
C(22)	131(4)	75(3)	101(3)	-31(3)	-40(3)	-12(3)
C(23)	90(4)	156(5)	126(4)	-55(4)	-58(4)	37(3)
C(3)	77(2)	46(2)	60(2)	4(2)	23(2)	4(2)
C(31)	105(4)	63(2)	113(4)	28(3)	42(3)	16(2)
C(32)	89(3)	75(3)	139(4)	13(3)	57(3)	-8(2)
C(33)	141(4)	101(3)	64(3)	11(3)	18(3)	-5(4)

Tab. V.5 Atomkoordinaten und U_i -Werte der H-Atome in V

atom	x	y	z	U
H(21a)	185	-357	-2257	121(3)
H(21b)	-598	-913	-2758	121(3)
H(21c)	906	-1039	-2337	121(3)
H(22a)	-1314	-2005	-1123	121(3)
H(22b)	123	-2013	-1649	121(3)
H(22c)	-1349	-1971	-2136	121(3)
H(23a)	-2620	-1092	-991	121(3)
H(23b)	-2713	-865	-1957	121(3)
H(23c)	-2303	-370	-1230	121(3)
H(32a)	-2346	-1106	847	121(3)
H(32b)	-2215	-1784	1293	121(3)
H(32c)	-2179	-1731	281	121(3)
H(33a)	1204	-1212	1598	121(3)
H(33b)	-196	-1409	2093	121(3)
H(33c)	-2	-699	1760	121(3)
H(31a)	68(56)	-2442(27)	1235(30)	121(3)
H(13a)	2981(57)	44(26)	-742(33)	121(3)
H(11a)	2862(50)	-1537(22)	-1488(30)	121(3)
H(31b)	1256(51)	-2117(22)	895(31)	121(3)
H(11b)	4112(55)	-1558(26)	-1035(34)	121(3)
H(12a)	4794(74)	-947(24)	215(35)	121(3)
H(11c)	2891(53)	-1983(23)	-656(33)	121(3)
H(12b)	3261(52)	-570(22)	714(30)	121(3)
H(31c)	135(61)	-2407(30)	101(33)	121(3)
H(13b)	4201(61)	-334(26)	-1146(36)	121(3)
H(12c)	3250(52)	-1429(24)	771(33)	121(3)
H(13c)	2705(50)	-358(21)	-1619(31)	121(3)

5.7 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-(μ -dithioborato)-
hexacarbonyldieisen, VI

Durch Umsetzung des Anions $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ mit Bor- und Di-
boran(4)-halogeniden wurde eine Reihe von Verbindungen
 $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BX}$ dargestellt ¹⁹²⁾. Die IR-Frequenzen der CO-
Valenzschwingungsbanden zeigen praktisch keine Abhängigkeit
vom Substituenten X, und die ^{11}B -Werte weisen auf eine
starke BN- π -Bindung hin. Aus diesem Grunde sollte eine Rönt-
genstrukturanalyse Strukturdetails aufzeigen.



VI zeigt die erwartete Clusterstruktur, d.h. es liegt ein $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}$ -Cluster vor, dessen Fe_2S_2 -Einheit sich kaum von der in den Verbindungen $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{CR}_2$ ¹⁹³⁾ gefundenen unterscheidet. Im Vergleich mit dem Cluster $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ ¹⁹⁴⁾ erfolgt eine Aufweitung des SS-Abstandes von 2.201 Å auf 2.808 Å. Die SB-Abstände entsprechen mit 1.861 Å "normalen" Schwefel-Bor-Bindungen, obwohl die Schwefelatome in VI die Koordinationszahl drei aufweisen.

Mit 97.9° liegt ein relativ spitzer S-B-S-Bindungswinkel vor. Dies ist verständlich, da dieser Teil eines Vierring-Systemes ist. Noch spitzer ist der S-Fe-S-Winkel mit 76.2°, und, da auch die Winkel Fe-S-B <90° sind, folgt, daß gefaltete FeS_2B -Vierringe vorliegen.

Der BN-Atomabstand zählt mit 1.383(6) Å zu den kurzen BN-Bindungen von Monoaminoboranen. Er ist mit der BN-Bindung von Me_2NBCl_2 (1.37 Å¹⁴⁹⁾) zu vergleichen, d.h. es liegt eine BN-Bindung mit hohem Doppelbindungsgrad vor; er bestätigt damit die Aussagen des ¹¹B-NMR-Spektrums. Konsequenterweise steht die C_2N -Ebene des tmp-Ringes praktisch coplanar zur S_2BN -Ebene.

Die thermischen Bewegungen vor allem der Kohlenstoff-Atome des tmp-Ringes sind teilweise sehr hoch, was auf eine Fehlordnung hindeutet. Die Standardabweichungen der Bindungslängen sind damit auch relativ hoch. Wegen der hohen Temperaturparameter wurden alle Wasserstoff-Atome als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen und deren Temperaturfaktoren auf 0.00 fixiert.

Tab. VI.1 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte für VI

Atom	x	y	z	U_{eq}
FeB	7032(1)	5662(1)	3662(1)	63(1)
FeA	6280(1)	6183(1)	1937(1)	56(1)
S1	6870(1)	7151(1)	3219(1)	58(1)
S2	4860(1)	5829(1)	2762(1)	69(1)
N	4233(3)	7686(2)	3289(2)	57(1)
B	5095(5)	7047(3)	3131(3)	51(2)
C1	4691(5)	8662(3)	3510(4)	73(2)
C11	5247(7)	9022(4)	2736(5)	108(3)
C12	5747(7)	8696(4)	4491(4)	114(3)
C2	3539(8)	9316(4)	3445(6)	129(4)
C3	2560(8)	8986(4)	3871(6)	129(4)
C4	2122(9)	8175(6)	3486(10)	279(10)
C5	2880(5)	7407(4)	3295(5)	93(3)
C51	2977(10)	6671(7)	3988(8)	211(7)
C52	2112(7)	7051(7)	2311(7)	185(6)
CA1	7822(5)	6353(3)	1734(3)	72(2)
CA2	6033(5)	5107(3)	1333(4)	76(2)
CA3	5268(6)	6918(4)	974(4)	82(2)
CB1	6973(6)	4444(3)	3520(4)	88(3)
CB2	8811(5)	5681(3)	3947(4)	83(2)
CB3	6934(6)	5733(4)	4866(4)	92(3)
OA1	8811(4)	6447(3)	1606(3)	104(2)
OA2	5885(4)	4414(2)	961(3)	112(2)
OA3	4655(5)	7378(3)	390(3)	132(2)
OB1	6921(5)	3672(2)	3421(4)	134(3)
OB2	9928(4)	5702(3)	4128(3)	118(2)
OB3	6880(6)	5778(4)	5634(3)	151(3)

Tab. VI.2 Bindungslängen in VI

FeB-FeA	2.506(1)	FeB-S1	2.270(2)
FeB-CB2	1.805(6)	FeB-CB3	1.799(6)
FeA-CA1	1.779(6)	FeA-CA2	1.787(5)
S2 -B	1.862(4)	N -B	1.383(6)
C1 -C11	1.529(10)	C1 C12	1.511(7)
C3 -C4	1.335(11)	C4 -C5	1.465(12)
CA1-OA1	1.136(7)	CA2-OA2	1.139(6)
CB2-OB2	1.134(7)	CB3-OB3	1.143(8)
FeB-S2	2.277(2)	FeB-CB1	1.797(5)
FeA-S1	2.273(2)	FeA-S2	2.278(2)
FeA-CA3	1.824(5)	S1 -B	1.860(5)
N -C1	1.514(5)	N -C5	1.502(7)
C1 -C2	1.538(9)	C2 -C3	1.458(13)
C5 -C51	1.462(13)	C5 -C52	1.501(11)
CA3-OA3	1.118(6)	CB1-OB1	1.142(6)

Tab. VI.5 Atomkoordinaten und U_i -Werte der H-Atome in VI

Atom	x	y	z		Atom	x	y	z	
H11A	6107	8758	2845	90	H3B	2961	8933	4558	90
H11B	5316	9674	2737	90	H4A	1692	7926	3916	90
H11C	4658	8821	2122	90	H4B	1470	8309	2874	90
H12A	6033	9314	4645	90	H51A	2095	6445	3878	90
H12B	6497	8322	4517	90	H51B	3217	7070	4538	90
H12C	5343	8476	4949	90	H51C	3585	6168	4108	90
H2A	3088	9440	2774	90	H52A	1229	7240	2260	90
H2B	3908	9871	3769	90	H52B	2209	6412	2459	90
H3A	1831	9406	3730	90	H52C	2267	7161	1709	90

Tab. VI.3 Bindungswinkel in VI

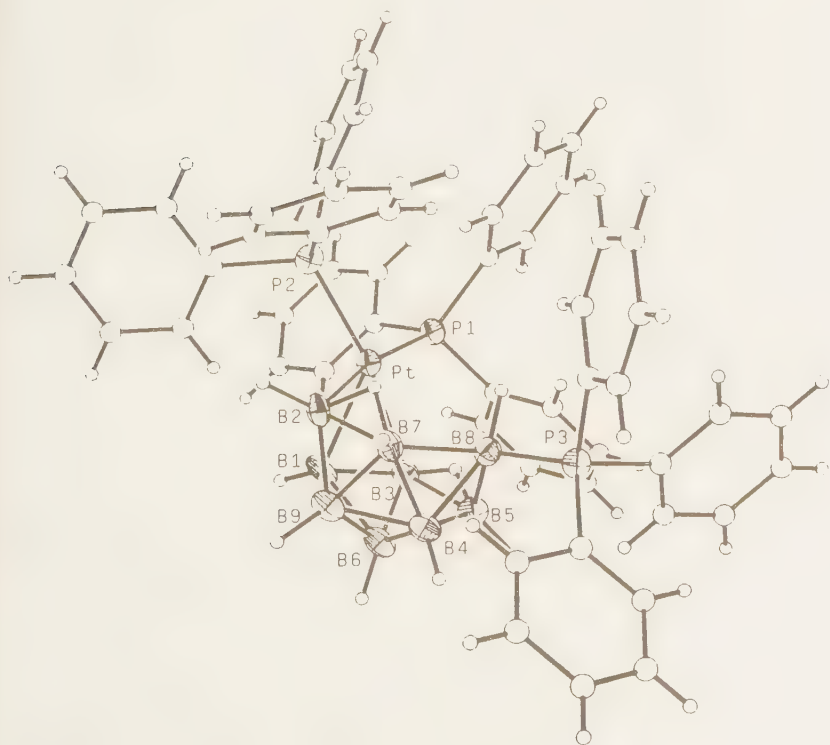
FeA-FeB-S1	56.6(1)	FeA-FeB-S2	56.6(1)	S1 - FeB-S2	76.2(1)	FeA-FeB-CB1	101.5(2)
S1 - FeB-CB1	158.1(2)	S2 - FeB-CB1	92.8(2)	FeA-FeB-CB2	101.5(2)	S1 - FeB-CB2	91.7(2)
S2 - FeB-CB2	158.2(2)	CB1-FeB-CB2	92.2(2)	FeA-FeB-CB3	149.9(2)	S1 - FeB-CB3	101.5(2)
S2 - FeB-CB3	100.9(2)	CB1-FeB-CB3	99.2(3)	CB2 FeB-CB3	99.2(3)	FeB-FeA-S1	56.5(1)
FeB FeA S2	56.6(1)	S1 FeA S2	76.2(1)	FeB-FeA-CA1	101.4(1)	S1 - FeA-CA1	91.4(2)
S2 -FeA-CA1	158.0(1)	FeB FeA-CA2	100.1(2)	S1 -FeA-CA2	156.5(2)	S2 -FeA-CA2	92.4(2)
CA1-FeA-CA2	92.2(2)	FeB-FeA-CA3	151.0(2)	S1 -FeA-CA3	101.8(2)	S2 -FeA-CA3	102.4(2)
CA1-FeA CA3	97.9(2)	CA2 FeA-CA3	100.7(2)	FeB-S1 -FeA	66.9(1)	FeB-S1 -B	85.6(1)
FeA-S1 -B	83.5(1)	FeB-S2 -FeA	66.7(1)	FeB-S2 -B	85.4(1)	FeA-S2 -B	83.3(2)
B -N -C1	119.4(4)	B -N -C5	120.5(4)	C1 -N -C5	120.1(4)	S1 -B -S2	97.9(2)
S1 -B -N	130.4(3)	S2 -B -N	131.7(4)	N -C1 -C11	110.2(4)	N -C1 -C12	108.9(4)
C11-C1 -C12	110.0(5)	N -C1 -C2	112.4(4)	C11-C1 -C2	103.3(5)	C12-C1 -C2	111.9(5)
C1 -C2 -C3	115.6(5)	C2 -C3 -C4	108.6(9)	C3 -C4 -C5	128.8(8)	N C5 -C4	112.4(5)
N -C5 -C51	110.6(5)	C4 -C5 -C51	110.9(9)	N -C5 -C52	108.5(6)	C4 -C5 -C52	106.7(6)
C51-C5 -C52	107.5(6)	FeA CA1-OA1	178.9(4)	FeA-CA2-OA2	178.9(4)	FeA-CA3-OA3	179.2(5)
FeB-CB1-OB1	179.2(3)	FeB-CB2-OB2	179.3(5)	FeB-CB3-OB3	179.5(7)		

Tab. VI.4 anisotrope Temperaturfaktoren für VI

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
FeB	79(1)	52(1)	56(1)	- 1(1)	21(1)	3(1)
FeA	59(1)	51(1)	52(1)	- 5(1)	9(1)	2(1)
S1	53(1)	46(1)	69(1)	-12(1)	15(1)	- 9(1)
S2	65(1)	46(1)	100(1)	-20(1)	31(1)	-15(1)
N	60(2)	50(2)	62(2)	-11(2)	22(2)	- 6(2)
B	57(3)	43(2)	54(3)	- 4(2)	20(2)	- 8(2)
C1	83(3)	53(2)	80(3)	-17(2)	23(3)	4(2)
C11	136(6)	59(3)	128(5)	19(3)	43(4)	- 2(3)
C12	139(6)	103(4)	87(4)	-43(3)	16(4)	-15(4)
C2	161(7)	83(4)	137(6)	- 9(4)	41(5)	42(4)
C3	154(7)	111(5)	149(6)	21(4)	88(6)	59(5)
C4	171(9)	143(8)	624(24)	-130(11)	269(13)	-39(6)
C5	69(4)	79(3)	143(5)	-15(4)	51(4)	- 9(3)
C51	178(9)	234(11)	293(13)	118(10)	176(9)	25(8)
C52	83(5)	195(9)	249(12)	-34(8)	13(6)	-23(5)
CA1	80(3)	73(3)	63(3)	- 1(2)	24(2)	5(2)
CA2	71(3)	74(3)	73(3)	-13(2)	13(3)	5(2)
CA3	93(4)	73(3)	68(3)	- 5(3)	8(3)	10(3)
CB1	123(5)	69(3)	81(3)	10(3)	43(3)	13(3)
CB2	87(4)	80(3)	72(3)	8(3)	16(3)	10(3)
CB3	131(5)	75(3)	73(3)	1(3)	38(3)	4(3)
OA1	91(3)	118(3)	120(3)	4(2)	54(2)	- 1(2)
OA2	128(3)	81(2)	113(3)	-48(2)	19(3)	2(2)
OA3	156(4)	110(3)	92(3)	21(2)	-12(3)	43(3)
OB1	208(5)	49(2)	155(4)	3(2)	75(4)	16(2)
OB2	80(3)	142(4)	120(3)	13(3)	14(2)	16(2)
OB3	249(7)	148(4)	74(3)	10(3)	78(4)	24(4)

5.8 Bis(triphenylphosphin)platin(η^3 -nonaboran(11)-triphenylphosphin), VII

Bei der Reaktion von $B_9H_{13}^{2-}$ mit $(Ph_3P)_2PtCl_2$ entsteht ein Platinapolyboran, das aufgrund von NMR-spektroskopischen Untersuchungen als Platinanonaboran $(Ph_3P)_2PtB_8H_{10}PPh_3$ angesehen wurde ¹⁹⁵). Eine Röntgenstrukturanalyse sollte diesen neuen Metallaboran-Typ charakterisieren, da aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum wegen überlagernder Signale die Symmetrie des PtB_8 -Käfiges nicht eindeutig abzuleiten war.



Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse liegt allerdings eine andere als die erwartete Verbindung vor, nämlich das Platinadecaboran $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtB}_9\text{H}_{11}\text{PPh}_3$. Verbindungen dieses Typs hatte Muetterties¹⁹⁶⁾ bereits in Händen und für die Struktur ein arachno-6-Platinadecaboran der Formel $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^3\text{-B}_9\text{H}_{11}\text{L})$ postuliert. Dieser Strukturvorschlag wird mit der vorliegenden Strukturbestimmung bestätigt. Das Pt-Atom ist planar von zwei Phosphor-Atomen sowie zwei Bor-Atomen (B2, B3) umgeben (Summe der Bindungswinkel 360.4°) umgeben. Der Atomabstand zum B1-Atom scheint um 0.02 kürzer als zu den beiden anderen B-Atomen zu sein. Allerdings liegt dieser Abstandsunterschied nur im 2σ -Bereich und ist daher nur relativ zu sehen. Alle Atomabstände zeigen keine von Vergleichswerten¹⁹⁷⁾ abweichende Züge auf; interessant der auf 105.5° aufgeweitete P2-Pt-B1-Bindungswinkel, der sicher auf den sterischen Anspruch der Ph_3P -Gruppen zurückgeht, wie die Winkel P1-Pt-B3 (87.3°), P2-Pt-B2 (83.5°) und B2-Pt-B3 (84.1°) zeigen, weicht die Anordnung der Substituenten um das Pt-Atom deutlich von einer denkbaren Spiegelbild-Symmetrie ab.

Im Zusammenhang mit der Struktur von VII ist interessant, daß bei dem entsprechenden Manganodecaboran der Donor D (PPh_3 , THF) nicht an der 9-Position, sondern an der 2- oder 5-Position gebunden ist, z.B. in $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^3\text{-B}_9\text{H}_{12}\text{THF})$ ¹⁹⁸⁾. Dieses Metallaboran gehört zwar auch zum arachno-Typ, enthält aber ein H-Atom mehr als die untersuchte Verbindung; daraus resultiert bei gleichartigen Käfigstruktur (isoelektronisch mit VII) eine andere Anordnung der H-Atome (MnHB-Brücken).

Wegen der sonst zu hohen Zahl von Parametern wurden alle Phenylgruppen als starre Gruppen mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, wobei die Temperaturfaktoren der Wasserstoff-Atome bei 0.05 fixiert wurden.

Tab. VII.1 Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren
sowie U_{eq} -Werte für VII

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U11	U22	U33	U23	U13	U12	U(EQUIV)
PT	.09935 .00003	.33002 .00003	.21072 .00001	.0202 .0002	.0243 .0002	.0178 .0002	.0038 .0001	.0024 .0001	.0124 .0001	.0228 .0001
P1	.05238 .00023	.41546 .00018	.13203 .00008	.0209 .0011	.0201 .0010	.0215 .0010	.0062 .0008	.0028 .0008	.0132 .0009	.0255 .0008
P2	-.12230 .00024	.17029 .00019	.21572 .00009	.0346 .0012	.0273 .0011	.0247 .0011	.0029 .0009	.0026 .0009	.0106 .0010	.0295 .0008
P3	.25826 .00023	.68448 .00018	.38516 .00008	.0304 .0012	.0270 .0011	.0242 .0011	.0034 .0009	.0038 .0009	.0117 .0009	.0271 .0009
B1	.31463 .00105	.32981 .00090	.25020 .00036	.0330 .0055	.0402 .0060	.0185 .0044	.0002 .0041	-.0021 .0038	.0302 .0048	.0296 .0039
B2	.17406 .00111	.20368 .00083	.29396 .00039	.0417 .0058	.0277 .0051	.0286 .0050	.0117 .0040	.0030 .0042	.0215 .0045	.0300 .0038
B3	.33737 .00101	.46463 .00083	.21971 .00036	.0283 .0051	.0323 .0052	.0233 .0046	.0033 .0039	.0006 .0043	.0155 .0043	.0269 .0036
B4	.00292 .00103	.51539 .00087	.34108 .00038	.0275 .0051	.0306 .0055	.0265 .0048	.0067 .0041	.0070 .0041	.0162 .0041	.0295 .0037
B5	.39659 .00105	.58633 .00085	.20054 .00037	.0317 .0053	.0337 .0053	.0222 .0047	.0028 .0040	.0029 .0039	.0121 .0044	.0295 .0037
B6	.45852 .00109	.46510 .00092	.20018 .00038	.0352 .0056	.0451 .0059	.0244 .0048	.0078 .0042	.0042 .0041	.0250 .0040	.0313 .0040
B7	.23015 .00104	.40854 .00081	.35293 .00039	.0320 .0053	.0263 .0049	.0244 .0048	.0080 .0039	.0050 .0040	.0153 .0042	.0260 .0036
B8	.25256 .00102	.56077 .00079	.32900 .00036	.0294 .0052	.0243 .0048	.0244 .0047	.0053 .0038	.0013 .0038	.0102 .0041	.0263 .0035
B9	.36118 .00106	.35974 .00089	.32307 .00036	.0350 .0055	.0437 .0057	.0163 .0044	.0031 .0040	.0024 .0043	.0222 .0043	.0295 .0038

Tab. VII.2 Ortskoordinaten und U_i -Werte für VII

C22	.27566 .00063	.57598 .00042	.07794 .00020	.0400 .0021	C43	-.27886 .00079	.25990 .00051	.35537 .00026	.0723 .0033
C23	.38305 .00063	.68820 .00042	.07316 .00020	.0520 .0025	C44	-.27854 .00079	.17243 .00051	.38929 .00026	.0798 .0037
C24	.40681 .00063	.78655 .00042	.11220 .00020	.0579 .0028	C45	-.23219 .00079	.08302 .00051	.37071 .00026	.0800 .0037
C25	.32317 .00063	.77268 .00042	.15618 .00020	.0478 .0024	C46	-.18615 .00079	.08118 .00051	.31821 .00026	.0519 .0025
C26	.21577 .00063	.66046 .00042	.16097 .00020	.0373 .0021	C41	-.18646 .00079	.16857 .00051	.28430 .00026	.0372 .0021
C21	.19202 .00063	.56211 .00042	.12185 .00020	.0309 .0019	H42	-.23303 .00079	.31817 .00051	.27953 .00026	.0500 .0000
H22	.25931 .00063	.50830 .00042	.05102 .00020	.0500 .0000	H43	-.31076 .00079	.32142 .00051	.36816 .00026	.0500 .0000
H23	.44061 .00063	.69774 .00042	.04294 .00020	.0500 .0000	H44	-.31023 .00079	.17375 .00051	.42542 .00026	.0500 .0000
H24	.48071 .00063	.86378 .00042	.10898 .00020	.0500 .0000	H45	-.23197 .00079	.02283 .00051	.39405 .00026	.0500 .0000
H25	.33951 .00063	.84037 .00042	.18310 .00020	.0500 .0000	H46	-.15424 .00079	.01957 .00051	.30543 .00026	.0500 .0000
H26	.15821 .00063	.65092 .00042	.19118 .00020	.0500 .0000	C32	-.06245 .00058	.28633 .00052	.02220 .00023	.0344 .0020
C12	-.14208 .00053	.50520 .00050	.07091 .00019	.0361 .0020	C33	-.06291 .00058	.20745 .00052	-.02291 .00023	.0179 .0024
C13	-.26014 .00052	.53143 .00050	.06975 .00019	.0356 .0021	C34	.04450 .00058	.15110 .00052	-.02090 .00023	.0502 .0032
C14	-.36413 .00052	.50422 .00050	.10970 .00019	.0152 .0023	C35	.15253 .00058	.18979 .00052	.02622 .00023	.0720 .0053
C15	-.33407 .00052	.45675 .00050	.10781 .00019	.0146 .0023	C36	.15300 .00058	.26367 .00052	.07134 .00023	.0142 .0024
C16	-.20802 .00052	.42456 .00050	.16196 .00019	.0334 .0019	C31	.04550 .00058	.31694 .00052	.06933 .00023	.0500 .0000
C11	-.11203 .00052	.45177 .00050	.12001 .00019	.0175 .0018	H32	-.13642 .00058	.31955 .00052	.02082 .00023	.0500 .0000
H12	-.07602 .00052	.52392 .00050	.04841 .00019	.0700 .0000	H33	-.13720 .00058	.18639 .00052	-.05534 .00023	.0500 .0000
H13	-.20802 .00052	.56020 .00050	.05002 .00019	.0100 .0020	H34	.04426 .00058	.18489 .00052	-.05195 .00023	.0500 .0000
H14	-.45088 .00052	.52237 .00050	.10575 .00019	.1500 .0000	H35	.22651 .00058	.15657 .00052	.02761 .00023	.0500 .0000
H15	-.40014 .00052	.43206 .00050	.18330 .00019	.0500 .0000	H36	.22729 .00058	.28974 .00052	.10707 .00023	.0500 .0000
H16	-.18734 .00052	.38779 .00050	.19369 .00019	.0500 .0000	C52	-.42372 .00057	.14080 .00054	.17065 .00017	.0500 .0021
C42	-.23282 .00079	.25797 .00051	.30208 .00026	.0455 .0027	C53	-.54038 .00057	.12123 .00054	.13502 .00017	.0522 .0025

C54	-.52374 .00057	.09978 .00054	.07916 .00017	.0563 .0027	C86	.49935 .00059	.84968 .00038	.46132 .00023	.0519 .0025
C55	-.39043 .00057	.09796 .00054	.06594 .00017	.0444 .0023	C81	.40118 .00059	.73048 .00038	.44599 .00023	.0333 .0019
C56	-.27377 .00057	.11761 .00054	.10357 .00017	.0354 .0020	H82	.34304 .00059	.56041 .00038	.46741 .00023	.0500 .0000
C51	-.29041 .00057	.13907 .00054	.16443 .00017	.0281 .0018	H83	.52464 .00059	.61301 .00038	.54723 .00023	.0500 .0000
H52	-.43517 .00057	.15565 .00054	.21609 .00017	.0500 .0000	H84	.69036 .00059	.81424 .00038	.57310 .00023	.0500 .0000
H53	.63212 .00057	.12248 .00054	.14412 .00017	.0500 .0000	H85	.67448 .00059	.96287 .00038	.51914 .00023	.0500 .0000
H54	-.60401 .00057	.08625 .00054	.04932 .00017	.0500 .0000	H86	.49288 .00059	.91026 .00038	.43932 .00023	.0500 .0000
H55	-.37897 .00057	.08320 .00054	.02750 .00017	.0500 .0000	C92	.39146 .00056	.86987 .00049	.32398 .00024	.0451 .0023
H56	-.18203 .00057	.11637 .00054	.09948 .00017	.0500 .0000	C93	.40644 .00056	.97317 .00049	.29954 .00024	.0477 .0024
C72	-.04907 .00068	.59122 .00060	.37491 .00020	.0563 .0027	C94	.30402 .00056	1.02516 .00049	.30487 .00024	.0566 .0025
C73	-.18428 .00068	.57298 .00060	.39337 .00020	.0603 .0032	C95	.18662 .00056	.97386 .00049	.33466 .00024	.0605 .0028
C74	-.18838 .00068	.60336 .00060	.44979 .00020	.0770 .0036	C96	.17164 .00056	.87056 .00049	.35911 .00024	.0500 .0025
C75	-.05726 .00068	.65197 .00060	.48777 .00020	.0771 .0036	C91	.27406 .00056	.81856 .00049	.35377 .00024	.0289 .0018
C76	.07795 .00068	.67020 .00060	.46931 .00020	.0692 .0032	H92	.46194 .00056	.83408 .00049	.32031 .00024	.0500 .0000
C71	.08204 .00068	.63982 .00060	.41289 .00020	.0337 .0019	H93	.40723 .00056	1.00847 .00049	.27904 .00024	.0500 .0000
H72	-.04626 .00068	.57031 .00060	.33608 .00020	.0500 .0000	H94	.31433 .00056	1.09625 .00049	.28805 .00024	.0500 .0000
H73	-.27452 .00068	.57053 .00060	.36724 .00020	.0500 .0000	H95	.11613 .00056	1.00964 .00049	.33833 .00024	.0500 .0000
H74	-.28142 .00068	.57081 .00060	.46249 .00020	.0500 .0000	H96	.09085 .00056	.83526 .00049	.37960 .00024	.0500 .0000
H75	-.26087 .00068	.57091 .00060	.52660 .00020	.0500 .0000	C62	.02617 .00053	.02137 .00044	.19051 .00026	.0419 .0022
H76	.16818 .00068	.70265 .00060	.47545 .00020	.0500 .0000	C63	.03592 .00053	-.00913 .00044	.17980 .00026	.0583 .0029
C82	.41059 .00059	.64244 .00049	.17795 .00023	.0334 .0021	C64	-.08749 .00053	-.19509 .00044	.17886 .00026	.0681 .0032
C83	.51817 .00059	.67353 .00049	.52524 .00023	.0463 .0023	C65	-.22066 .00053	-.19054 .00044	.19063 .00026	.0706 .0023
C84	.61633 .00059	.79290 .00049	.54056 .00023	.0614 .0023	C66	-.23042 .00053	-.08004 .00044	.20233 .00026	.0554 .0023
C85	.60693 .00059	.80084 .00049	.50860 .00023	.0719 .0033	C61	-.10701 .00053	.02592 .00044	.20227 .00026	.0359 .0020

H62	.11109 .00053	.09429 .00044	.19047 .00026	.0500 .0000	H4	.49113 .00970	.56444 .00782	.37843 .00364	.0500 .0000
H63	.12757 .00053	-.09226 .00044	.17071 .00026	.0500 .0000	H5	.49060 .00983	.68044 .00771	.28053 .00366	.0500 .0000
H64	-.00077 .00053	-.27113 .00044	.17081 .00026	.0500 .0000	H6	.58054 .00975	.47730 .00782	.27902 .00371	.0500 .0000
H65	-.30559 .00053	-.26346 .00044	.19067 .00026	.0500 .0000	H7	.20492 .01003	.39184 .00811	.38869 .00403	.0500 .0000
H66	-.32206 .00053	-.07691 .00044	.21043 .00026	.0500 .0000	H8	.13730 .00989	.54299 .00779	.29735 .00368	.0500 .0000
H1	.34432 .00959	.27407 .00780	.22755 .00370	.0500 .0000	H9	.42184 .00985	.30780 .00785	.35043 .00374	.0500 .0000
H2	.11143 .00974	.18506 .00786	.31034 .00369	.0500 .0000	H2/7	.12321 .00975	.35043 .00783	.31206 .00372	.0500 .0000
H3	.36215 .00970	.49236 .00769	.18363 .00367	.0500 .0000	H3/5	.32123 .00970	.53600 .00783	.24164 .00366	.0500 .0000

Tab. VII.3 Bindungslängen und -winkel in VII

PT	-P1	2.321(.002)							
PT	-P2	2.333(.002)	105.5(.1)						
PT	-B1	2.241(.011)	120.8(.2)	119.7(.3)					
PT	-B2	2.262(.010)	169.3(.2)	83.5(.2)	46.6(.4)				
PT	-B3	2.265(.009)	71.3(.3)	165.5(.2)	17.0(.1)	94.1(.2)			
P1	-PT	2.321(.002)							
P1	-C21	1.845(.005)	117.7(.2)						
P1	-C11	1.837(.007)	120.1(.2)	98.1(.3)					
P1	-C31	1.837(.006)	108.5(.2)	103.2(.3)	107.6(.3)				
			PT	C21	C11				
P2	-PT	2.333(.002)							
P2	-C41	1.836(.007)	114.6(.2)						
P2	-C51	1.856(.005)	120.7(.2)	104.4(.3)					
P2	-C61	1.829(.006)	112.0(.2)	104.6(.3)	98.3(.3)				
			PT	C41	C51				
P3	-C71	1.831(.007)							
P3	-C81	1.816(.006)	105.7(.3)						
P3	-C91	1.814(.007)	104.2(.3)	107.0(.2)					
P3	-B8	1.933(.010)	110.2(.3)	117.6(.4)	111.2(.4)				
			C71	C81	C91				
B1	-PT	2.241(.011)							
B1	-B2	1.781(.014)	67.3(.5)						
B1	-B3	1.798(.015)	67.2(.5)	115.8(.8)					
B1	-B6	1.750(.012)	119.5(.7)	110.8(.7)	60.5(.5)				
B1	-B9	1.747(.012)	119.3(.7)	59.7(.5)	111.1(.7)	60.7(.5)			
B1	-H1	.988(.106)	111.4(5.2)	124.1(4.8)	113.3(5.2)	115.6(4.7)	122.2(5.4)		
			PT	B2	B3	B6	B9		
B2	-PT	2.262(.010)							
B2	-B1	1.781(.014)	66.1(.5)						
B2	-B7	1.870(.013)	113.6(.6)	105.6(.6)					
B2	-B9	1.755(.013)	117.4(.6)	59.2(.5)	59.7(.5)				
B2	-H2	1.241(.009)	123.3(4.0)	130.2(5.0)	111.0(4.2)	114.5(4.3)			
B2	-H2/7	1.187(.110)	82.9(4.6)	121.4(4.4)	43.5(3.9)	100.7(3.6)	100.4(5.5)		
			PT	B1	B7	B9	H2		

B3	-PT	2.265(.008)							
B3	-B1	1.798(.015)	65.8(.4)						
B3	-B5	1.875(.012)	115.3(.6)	105.3(.6)					
B3	-B6	1.787(.014)	116.5(.5)	58.4(.5)	58.9(.6)				
B3	-H3	1.982(.090)	111.0(4.6)	134.7(6.0)	115.0(4.9)	128.9(5.4)			
B3	-H3/5	1.056(.103)	96.3(4.3)	121.2(5.3)	30.7(4.9)	88.5(5.1)	104.1(8.3)		
			PT	B1	B5	B6	H3		
B4	-B5	1.765(.014)							
B4	-B6	1.771(.015)	61.3(.6)						
B4	-B7	1.773(.012)	115.2(.7)	110.6(.6)					
B4	-B8	1.759(.016)	65.3(.6)	116.0(.7)	64.8(.6)				
B4	-B9	1.785(.015)	111.1(.6)	59.6(.6)	61.0(.6)	115.8(.6)			
B4	-H4	1.132(.073)	119.6(4.7)	118.1(5.5)	118.8(4.8)	117.4(5.8)	117.2(5.8)		
			B5	B6	B7	B8	B9		
B5	-B3	1.875(.012)							
B5	-B4	1.765(.014)	105.8(.7)						
B5	-B6	1.801(.017)	58.1(.5)	59.5(.6)					
B5	-H5	1.166(.074)	122.7(4.6)	116.7(4.5)	114.4(5.8)				
B5	-H3/5	1.108(.082)	29.1(5.6)	120.7(4.7)	86.2(5.6)	121.4(6.1)			
			B3	B4	B6	H5			
B6	-B1	1.750(.012)							
B6	-B3	1.787(.014)	61.1(.5)						
B6	-B4	1.771(.015)	107.0(.7)	109.4(.8)					
B6	-B5	1.801(.017)	110.7(.8)	63.0(.6)	59.2(.6)				
B6	-B9	1.767(.013)	59.6(.5)	110.7(.6)	60.6(.6)	110.3(.8)			
B6	-H6	1.160(.102)	119.6(4.4)	123.0(4.5)	121.4(4.2)	123.9(4.6)	115.5(4.8)		
			B1	B3	B4	B5	B9		
B7	-B2	1.870(.013)							
B7	-B4	1.773(.012)	105.7(.7)						
B7	-B8	1.892(.014)	114.3(.6)	57.3(.6)					
B7	-B9	1.807(.017)	57.0(.5)	59.8(.6)	108.5(.7)				
B7	-H7	1.944(.102)	120.0(5.3)	124.0(4.5)	119.7(6.4)	121.5(6.9)			
B7	-H2/7	1.299(.082)	39.0(4.7)	122.1(3.8)	92.5(4.4)	93.8(4.7)	113.8(6.7)		
			B2	B4	B8	B9	H7		
B8	-P3	1.933(.010)							
B8	-B4	1.759(.016)	114.5(.5)						
B8	-B7	1.892(.014)	118.5(.6)	58.0(.5)					
B8	-H8	1.252(.094)	100.9(4.6)	144.6(4.7)	107.2(4.2)				
			P3	B4	B7				
B9	-B1	1.747(.012)							
B9	-B2	1.755(.013)	61.1(.5)						
B9	-B4	1.785(.015)	106.5(.7)	110.3(.8)					
B9	-B6	1.767(.013)	59.7(.5)	111.2(.7)	59.8(.6)				
B9	-B7	1.907(.017)	109.8(.8)	63.3(.6)	59.2(.6)	109.2(.8)			
B9	-H9	1.212(.106)	123.3(4.6)	119.1(3.7)	121.6(3.6)	121.0(4.5)	119.4(5.8)		
			B1	B2	B4	B6	B7		
C22	-C23	1.395(.000)							
C22	-C21	1.395(.000)	120.0(.0)						
C22	-H22	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)					
			C23	C21					
C23	-C22	1.395(.000)							
C23	-C24	1.395(.000)	120.0(.0)						
C23	-H23	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)					
			C22	C24					
C24	-C23	1.395(.000)							
C24	-C25	1.395(.000)	120.0(.0)						
C24	-H24	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)					
			C23	C25					
C25	-C24	1.395(.000)							
C25	-C26	1.395(.000)	120.0(.0)						
C25	-H25	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)					
			C24	C26					
C26	-C25	1.395(.000)							
C26	-C21	1.395(.000)	120.0(.0)						
C26	-H26	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)					
			C25	C21					
C21	-P1	1.845(.005)							
	-C22	1.395(.000)	122.3(.2)						
C21	-C26	1.395(.000)	117.7(.2)	120.0(.0)					
			P1	C22					

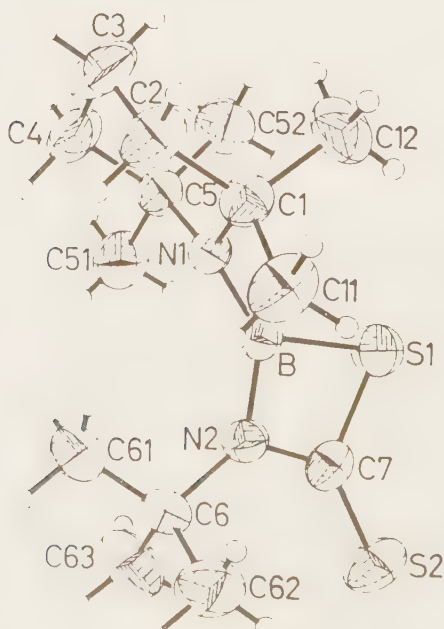
H22	-C22	.960(.000)				C43 -C42	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)	C42	120.0(.0)	C44
H23	-C23	.960(.000)				C43 -C44	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
H24	-C24	.960(.000)				C43 -H43	.960(.000)					
H25	-C25	.960(.000)				C44 -C43	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
H26	-C26	.960(.000)				C44 -C45	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
						C44 -H44	.960(.000)					
						C45 -C44	1.395(.000)					
C12	-C13	1.395(.000)				C45 -C46	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C12	-C11	1.395(.000)				C45 -H45	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C12	-H12	.960(.000)										
C13	-C12	1.395(.000)				C46 -C45	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C13	-C14	1.395(.000)				C46 -C41	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C13	-H13	.960(.000)				C46 -H46	.960(.000)					
C14	-C13	1.395(.000)				C41 -P2	1.835(.007)	119.1(.2)	120.0(.0)			
C14	-C15	1.395(.000)				C41 -C42	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C14	-H14	.960(.000)				C41 -C46	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C15	-C14	1.395(.000)				2 -C42	.960(.000)					
C15	-C16	1.395(.000)				H43 -C43	.960(.000)					
C15	-H15	.960(.000)				H44 -C44	.960(.000)					
C16	-C15	1.395(.000)				H45 -C45	.960(.000)					
C16	-C11	1.395(.000)				H46 -C46	.960(.000)					
C16	-H16	.960(.000)										
C11	-P1	1.837(.007)				C32 -C33	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C11	-C12	1.395(.000)				C32 -C31	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C11	-C16	1.395(.000)				C32 -H32	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
H12	-C12	.960(.000)				C33 -C32	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
H13	-C13	.960(.000)				C33 -C34	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
H14	-C14	.960(.000)				C33 -H33	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
H15	-C15	.960(.000)				C34 -C33	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
H16	-C16	.960(.000)				C34 -C35	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C42	-C43	1.395(.000)				C34 -H34	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C42	-C41	1.395(.000)				C35 -C34	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
C42	-H42	.960(.000)				C35 -C26	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
						C35 -H35	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
						C36 -C35	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
						C36 -C31	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			
						C36 -H36	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)			

C31 -P1	1.837(.006)	123.6(.2)		C72 -C73	1.395(.000)		
C31 -C32	1.395(.000)			C72 -C71	1.395(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)
C31 -C36	1.395(.000)	116.4(.2)	120.0(.0)	C72 -H72	.960(.000)	120.0(.0)	C71
		P1	C32				
H32 -C32	.960(.000)			C73 -C72	1.395(.000)	120.0(.0)	
				C73 -C71	.960(.000)		
H33 -C33	.960(.000)			C73 -H73	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)
						C72	C74
H34 -C34	.960(.000)			C74 -C73	1.395(.000)		
				C74 -C75	1.395(.000)	120.0(.0)	
H35 -C35	.960(.000)			C74 -H74	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)
						C73	C75
H36 -C36	.960(.000)			C75 -C74	1.395(.000)		
				C75 -C75	1.395(.000)	120.0(.0)	
C52 -C53	1.395(.000)	120.0(.0)		C75 -H75	.960(.000)	120.0(.0)	C76
C52 -C51	1.395(.000)						
C52 -H52	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)				
		C53	C51				
C53 -C52	1.395(.000)	120.0(.0)		C76 -C75	1.395(.000)		
C53 -C54	1.395(.000)			C76 -C71	1.395(.000)	120.0(.0)	
C53 -H53	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)	C76 -H76	.960(.000)	120.0(.0)	C71
		C52	C54				
C54 -C53	1.395(.000)	120.0(.0)		C71 -P3	1.831(.007)		
C54 -C55	1.395(.000)			C71 -C72	1.395(.000)	118.2(.2)	120.0(.0)
C54 -H54	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)	C71 -C76	1.395(.000)	121.0(.2)	C72
		C53	C55				
C55 -C54	1.395(.000)	120.0(.0)		H72 -C72	.960(.000)		
C55 -C56	1.395(.000)						
C55 -H55	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)	H73 -C73	.960(.000)		
		C54	C56				
C56 -C55	1.395(.000)	120.0(.0)		H74 -C74	.960(.000)		
C56 -C51	1.395(.000)			H75 -C75	.960(.000)		
C56 -H56	.960(.000)	120.0(.0)	120.0(.0)	H76 -C76	.960(.000)		
		C55	C51				
C51 -P2	1.856(.005)	125.3(.2)		C82 -C83	1.395(.000)		
C51 -C52	1.395(.000)			C82 -C81	1.395(.000)	120.0(.0)	
C51 -C56	1.395(.000)	114.6(.2)	120.0(.0)	C82 -H82	.960(.000)	120.0(.0)	C81
		P2	C52				
H52 -C52	.960(.000)			C83 -C82	1.395(.000)	120.0(.0)	
				C83 -C84	1.395(.000)	120.0(.0)	
H53 -C53	.960(.000)			C83 -H83	.960(.000)		C84
H54 -C54	.960(.000)			C84 -C83	1.395(.000)	120.0(.0)	
				C84 -C85	1.395(.000)	120.0(.0)	
H55 -C55	.960(.000)			C84 -H84	.960(.000)		C85
H56 -C56	.960(.000)			C85 -C84	1.395(.000)	120.0(.0)	
				C85 -C86	1.395(.000)	120.0(.0)	
				C85 -H85	.960(.000)	120.0(.0)	C86

C86 -C85	1.395(.000)	120.0(.0)	C85	120.0(.0)	C81	120.0(.0)	C62 -C63	1.395(.000)	120.0(.0)	C63	120.0(.0)	120.0(.0)	C61
C86 -C81	1.395(.000)	120.0(.0)	C85	120.0(.0)	C81	120.0(.0)	C62 -C61	1.395(.000)	120.0(.0)	C63	120.0(.0)	120.0(.0)	C61
C86 -H86	1.395(.000)	120.0(.0)	C85	120.0(.0)	C81	120.0(.0)	C62 -H62	.960(.000)	120.0(.0)	C63	120.0(.0)	120.0(.0)	C61
C81 -P3	1.816(.006)	117.9(.2)	P3	117.9(.2)	C82	120.0(.0)	C63 -C62	1.395(.000)	120.0(.0)	C62	120.0(.0)	120.0(.0)	C64
C81 -C82	1.395(.000)	122.1(.2)	P3	122.1(.2)	C82	120.0(.0)	C63 -C64	1.395(.000)	120.0(.0)	C62	120.0(.0)	120.0(.0)	C64
C81 -C86	1.395(.000)	122.1(.2)	P3	122.1(.2)	C82	120.0(.0)	C63 -H63	.960(.000)	120.0(.0)	C62	120.0(.0)	120.0(.0)	C64
H82 -C82	.960(.000)						C64 -C63	1.395(.000)	120.0(.0)	C63	120.0(.0)	120.0(.0)	C65
H83 -C83	.960(.000)						C64 -C65	1.395(.000)	120.0(.0)	C63	120.0(.0)	120.0(.0)	C65
H84 -C84	.960(.000)						C64 -H64	.960(.000)	120.0(.0)	C63	120.0(.0)	120.0(.0)	C65
H85 -C85	.960(.000)						C65 -C64	1.395(.000)	120.0(.0)	C64	120.0(.0)	120.0(.0)	C66
H86 -C86	.960(.000)						C65 -C66	1.395(.000)	120.0(.0)	C64	120.0(.0)	120.0(.0)	C66
C92 -C93	1.395(.000)	120.0(.0)	C93	120.0(.0)	C91	120.0(.0)	C66 -C65	1.395(.000)	120.0(.0)	C65	120.0(.0)	120.0(.0)	C61
C92 -C91	1.395(.000)	120.0(.0)	C93	120.0(.0)	C91	120.0(.0)	C66 -C61	.960(.000)	120.0(.0)	C65	120.0(.0)	120.0(.0)	C61
C92 -H92	.960(.000)	120.0(.0)	C93	120.0(.0)	C91	120.0(.0)	C66 -H66	.960(.000)	120.0(.0)	C65	120.0(.0)	120.0(.0)	C61
C93 -C92	1.395(.000)	120.0(.0)	C92	120.0(.0)	C94	120.0(.0)	C61 -P2	1.829(.006)	120.3(.2)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C93 -C94	1.395(.000)	120.0(.0)	C92	120.0(.0)	C94	120.0(.0)	C61 -C62	1.395(.000)	119.7(.2)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C93 -H93	.960(.000)	120.0(.0)	C92	120.0(.0)	C94	120.0(.0)	C61 -C66	1.395(.000)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C94 -C93	1.395(.000)	120.0(.0)	C93	120.0(.0)	C95	120.0(.0)	H62 -C62	.960(.000)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C94 -C95	1.395(.000)	120.0(.0)	C93	120.0(.0)	C95	120.0(.0)	H63 -C63	.960(.000)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C94 -H94	.960(.000)	120.0(.0)	C93	120.0(.0)	C95	120.0(.0)	H64 -C64	.960(.000)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C95 -C94	1.395(.000)	120.0(.0)	C94	120.0(.0)	C96	120.0(.0)	H64 -C65	.960(.000)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C95 -C96	1.395(.000)	120.0(.0)	C94	120.0(.0)	C96	120.0(.0)	H1 -B1	.980(.186)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C95 -H95	.960(.000)	120.0(.0)	C94	120.0(.0)	C96	120.0(.0)	H1 -B2	1.241(.009)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C96 -C95	1.395(.000)	120.0(.0)	C95	120.0(.0)	C97	120.0(.0)	H2 -B2	.982(.090)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C96 -C91	1.395(.000)	120.0(.0)	C95	120.0(.0)	C97	120.0(.0)	H3 -B3	1.132(.073)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C96 -H96	.960(.000)	120.0(.0)	C95	120.0(.0)	C97	120.0(.0)	H4 -B4	1.166(.074)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C91 -P3	1.814(.007)	118.8(.2)	P3	118.8(.2)	C92	120.0(.0)	H5 -B5	1.160(.102)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C91 -C92	1.395(.000)	121.2(.2)	P3	121.2(.2)	C92	120.0(.0)	H6 -B6	.944(.102)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
C91 -C96	1.395(.000)	121.2(.2)	P3	121.2(.2)	C92	120.0(.0)	H7 -B7	1.252(.094)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
H92 -C92	.960(.000)						H8 -B8	1.212(.106)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
H93 -C93	.960(.000)						H9 -B9	1.187(.110)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
H94 -C94	.960(.000)						H2/7-B2	1.298(.082)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
H95 -C95	.960(.000)						H2/7-B7	1.056(.103)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
H96 -C96	.960(.000)						H3/5-B3	1.108(.082)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
							H3/5-B5	97.5(6.9)	120.0(.0)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
								B2	97.5(6.9)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62
								B3	120.2(9.6)	P2	120.0(.0)	120.0(.0)	C62

5.9 3-^tButyl-2-tetramethylpiperidino-1,3,2-thiazaboretidin-4-thion, VIII

Die Verbindung wurde durch (2+2)-Cycloaddition von CS₂ an 32 erhalten ¹⁹⁹). Die Röntgenstrukturanalyse sollte die Geometrie des neuen Vierringsystems aufzeigen sowie die Stellung der tmp-Gruppe relativ zum Vierring, da die ¹¹B-Verschiebung von VIII mit 44.8 ppm eine ungewöhnlich starke Entschirmung des Bor-Kerns anzeigt ($\delta^{11}\text{B}$ (Me₂N)₂BSMe 34.6 ³²)). Dieser Befund deutet auf eine verminderte π -Rückbindung des Piperidino-Stickstoffs zum Bor hin, die durch Verdrillung der C₂N-Ebene des Piperidins gegenüber dem Boretidinring erklärbar wäre (vgl. Kap. 5.4).



Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Annahme, die C_2N -Ebene der tmp-Gruppe ist um 72° gegen die planare BNCS-Ebene verdreht. Dennoch ist die BN-Bindung zur tmp-Gruppe kürzer als die Ring-BN-Bindung, obgleich in ihr wegen der starken Verdrehung nur geringe π -Bindungsanteile enthalten sein sollten, so daß für diese Bindung ein größerer Abstand zu erwarten wäre. Einen Hinweis auf fehlende BN- π -Wechselwirkung gibt die Summe der Bindungswinkel am N1-Atom : sie beträgt 354.4° und weicht damit deutlich von einem reinen sp^2 -hybridisierten N-Atom ab.

In VIII liegt wie erwähnt ein planares BNCS-Vierring-System vor; wegen der vier verschiedenen Ring-Atome besitzt es trapezoide Form. Der Bindungswinkel am Ring-Schwefel-Atom ist mit 71.3° überraschend klein. Alle übrigen Ringatome, obwohl planar von je drei Nachbaratomen umgeben, weisen Ringinnenwinkel $> 90^\circ$ auf. Am wenigsten gibt der Ringkohlenstoff der Ringspannung nach, denn der S-C7-N2-Bindungswinkel übertrifft mit 99.2° den des Bors (91.9°) und Stickstoffs (97.7°) deutlich. Auf die Ringspannung führen wir auch die vergleichsweise langen Abstände zwischen den Ringatomen zurück. Zwischen zweifach koordiniertem Schwefel und dreifach koordiniertem Bor ist der in VIII gefundene BS-Abstand der bisher größte. Die Ring-BN-Bindung ist ebenfalls vergleichsweise lang, entspricht aber der von Diazaboretidinen²⁰⁰). Die Ring-NC- und SC-Bindungen sind ebenfalls vergleichsweise lang. Dafür weist die exocyclische CS-Bindung von VIII Dop-

pelbindungscharakter auf : diese Bindung ist deutlich kürzer als in Thioharnstoffen ($1.71 \text{ \AA}^{201}$) oder Thioacetamid ($1.713(6) \text{ \AA}^{202}$), aber länger als in CS_2 ($1.556 \text{ \AA}^{203}$). Sie ist jedoch praktisch gleich lang wie in 4-Methyl-1.2-dithia-cyclopent-4-en-3-thion ($1.627 \text{ \AA}^{204}$). Durch die hohe CS-Bindungsordnung wird die längere CN-Bindung verständlich. Die hohe Ringspannung in VIII erklärt die Neigung zum thermischen und photolytischen Zerfall in (intermediäres) tmpBS und ^tButylisothiocyanat.

In den Rechnungen wurde die C62-Methylgruppe als starre Gruppe verfeinert. Die Temperaturfaktoren der Wasserstoff-Atome wurden zunächst frei verfeinert, für die letzten Rechnungen dann fixiert.

Tab. VIII.1 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte für VIII

Atom	x	y	z	U_{eq}
S2	4904(1)	601(1)	-2056(1)	72(1)
S1	2256(1)	1609(1)	-2128(1)	65(1)
N1	230(2)	463(2)	- 917(1)	39(1)
N2	2650(2)	- 61(2)	-1189(1)	42(1)
B	1475(2)	557(2)	-1292(2)	40(1)
C1	- 134(2)	1192(2)	- 70(2)	49(1)
C2	-1218(3)	630(3)	490(2)	68(1)
C3	-2310(3)	289(3)	- 175(3)	82(1)
C4	-1836(2)	- 456(3)	- 985(2)	66(1)
C5	- 780(2)	70(2)	-1609(29)	48(1)
C6	3068(3)	-1090(2)	- 656(2)	54(1)
C7	3411(2)	619(2)	-1766(2)	46(1)
C51	- 203(3)	- 814(2)	-2281(2)	71(1)
C52	-1314(3)	969(3)	-2285(2)	68(1)
C11	1009(3)	1285(3)	617(2)	69(1)
C12	- 488(4)	2374(3)	- 385(3)	76(1)
C61	1932(3)	-1607(3)	- 145(3)	76(1)
C62	4053(3)	- 775(3)	116(2)	81(1)
C63	3618(4)	-1905(3)	-1397(3)	91(1)

Tab. VIII.2 Bindungslängen in VIII

S(2)-C(7)	162.3(2)	S(1)-C(7)	177.7(3)
S(1)-B	189.4(3)	N(1)-C(1)	150.0(3)
N(1)-C(5)	149.8(3)	N(1)-B	141.3(3)
C(2)-C(1)	153.2(4)	C(2)-C(3)	152.1(4)
C(61)-C(6)	151.9(4)	C(1)-C(11)	152.8(4)
C(1)-C(12)	153.7(4)	N(2)-C(7)	139.1(3)
N(2)-C(6)	150.5(3)	N(2)-B	145.2(3)
C(5)-C(4)	153.8(4)	C(5)-C(51)	153.1(4)
C(5)-C(52)	153.0(4)	C(6)-C(62)	152.4(4)
C(6)-C(63)	152.4(4)	C(4)-C(3)	150.8(5)

Tab. VIII.3 Bindungswinkel in VIII

C7 -S1-B	71.3(1)	C1 -N1-C5	119.2(2)	C1 -N1-B	117.9(2)
C5 -N1-B	117.3(2)	C1 -C2-C3	112.9(2)	N1 -C1-C2	108.1(2)
N1 -C1-C11	108.1(2)	C2 -C1-C11	108.5(2)	N1 -C1-C12	113.2(2)
C2 -C1-C12	111.7(2)	C11-C1-C12	107.0(2)	C7 -N2-C6	126.2(2)
C7 -N2-B	97.7(2)	C6 -N2-B	136.1(2)	N1 -C5-C4	107.3(2)
N1 -C5-C51	108.3(2)	C4 -C5-C51	109.2(2)	N1 -C5-C52	114.4(2)
C4 -C5-C52	111.0(2)	C51-C5-C52	106.5(2)	S2 -C7-S1	127.3(2)
S2 -C7-N2	133.5(2)	S1 -C7-N2	99.2(1)	C61-C6-N2	109.2(2)
C61-C6-C62	108.9(3)	N2 C6-C62	109.0(2)	C61-C6-C63	109.6(3)
N2 -C6-C63	109.1(2)	C62-C6-C63	111.0(3)	S1 -B -N1	132.4(2)
S1 -B -N2	91.9(1)	N1 -B -N2	135.7(2)	C5 -C4-C3	113.3(3)
C2 -C3 C4	110.2(2)				

Tab. VIII.4 anisotrope Temperaturfaktoren für VIII

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S2	44(1)	95(1)	75(1)	-11(1)	17(1)	- 7(1)
S1	58(1)	63(1)	76(1)	27(1)	9(1)	0(1)
N1	35(1)	37(1)	44(1)	- 2(1)	- 3(1)	- 3(1)
C2	55(2)	89(2)	60(2)	- 5(2)	12(1)	- 8(2)
C61	68(2)	61(2)	98(3)	33(2)	- 7(2)	5(2)
C1	47(1)	54(1)	45(1)	- 7(1)	7(1)	- 2(1)
N2	37(1)	43(1)	45(1)	- 1(1)	1(1)	2(1)
C5	43(1)	46(1)	54(1)	- 2(1)	-10(1)	- 5(1)
C7	46(1)	53(1)	41(1)	-10(1)	3(1)	- 8(1)
C6	46(2)	46(1)	70(2)	7(1)	7(1)	- 5(1)
B	44(1)	41(1)	36(1)	3(1)	- 1(1)	- 5(1)
C4	43(1)	77(2)	80(2)	4(2)	- 8(1)	-18(2)
C51	70(2)	65(2)	80(2)	-22(2)	-10(2)	- 9(2)
C62	68(2)	94(3)	81(2)	21(2)	-24(2)	3(2)
C11	64(2)	89(2)	53(2)	-20(2)	1(1)	-12(2)
C63	117(3)	59(2)	98(3)	- 4(2)	8(2)	27(2)
C12	94(3)	50(2)	84(2)	-18(2)	17(2)	10(2)
C3	42(2)	116(3)	88(2)	22(2)	13(2)	-11(2)
C52	68(2)	78(2)	59(2)	8(2)	-16(2)	4(2)

Tab. VIII.5 Atomkoordinaten und U_i -Werte
der H-Atome in VIII

H111	695(28)	1785(25)	1169(20)	80
H112	1340(27)	671(27)	837(20)	90
H113	1726(23)	1686(22)	263(19)	70
H121	174(27)	2698(22)	- 765(20)	70
H122	- 637(31)	2786(27)	179(23)	90
H123	-1308(28)	2327(25)	- 821(21)	90
H21	-1504(25)	1118(22)	972(20)	80
H22	- 858(25)	54(22)	842(19)	90
H31	2692(33)	983(26)	- 453(24)	90
H32	2948(32)	- 26(25)	242(24)	90
H41	-2462(27)	- 672(25)	-1412(20)	90
H42	-1427(25)	-1153(22)	- 651(21)	80
H512	- 981(28)	1073(23)	-2715(23)	90
H511	92(26)	-1344(24)	1902(21)	90
H513	444(25)	- 470(22)	-2682(20)	80
H611	2177(29)	-2248(27)	276(23)	90
H612	1423(30)	-1156(28)	310(25)	90
H613	1374(31)	-1878(28)	- 672(25)	90
H62A	4287	-1435	465	90
H62B	3676	- 258	565	90
H62C	4795	- 451	175	90
H631	3825(23)	-2566(22)	-1082(19)	70
H632	3163(25)	-1986(21)	-2007(21)	80
H633	4261(27)	-1588(25)	-1738(20)	90

C Experimenteller Teil

Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden

Aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden alle Versuche, wenn nicht anders gekennzeichnet, unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit entweder im Vakuum oder unter Inertgas (nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Schlenkapparaturen wurden jeweils vor Beginn eines Versuches im Vakuum ausgeheizt.

Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden (Na, P_2O_5 , K/Na-Legierung, $LiAlH_4$) getrocknet, entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

Für die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen standen die Geräte Varian EM-360 (1H), Varian FT 80 (^{11}B , ^{13}C , ^{31}P), Jeol FX 90 (1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn) und ein Bruker WP 200 (1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{17}O , ^{31}P) zur Verfügung. Als Standards dienten internes TMS (1H), internes $CDCl_3$ (δ^1H 7.24, $\delta^{13}C$ 77.0), internes CD_2Cl_2 (δ^1H 5.33, $\delta^{13}C$ 53.8), internes C_6D_6 (δ^1H 7.15, $\delta^{13}C$ 128.0) - die erhaltenen Werte wurden auf TMS umgerechnet - , externes $BF_3 \cdot Et_2O$ (^{11}B), externe 85 proz. H_3PO_4 (^{31}P), externes H_2O (^{17}O) und externes $SnMe_4$ (^{119}Sn).

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen, wenn das Resonanzsignal gegenüber dem Standard bei tieferem Feld (höherer Frequenz) erscheint.

Infrarot-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-325 IR-Spektrometer aufgenommen, Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Feststoffe als Nujol- bzw. Hostaflon-Suspension oder als KBr-Verreibungen.

Für massenspektroskopische Untersuchungen stand ein Varian Atlas CH7 Gerät zur Verfügung. Flüssige Proben wurden über den Einspritzblock zugeführt und Festsubstanzen mit Hilfe eines Glasrohres bzw. Tiegels direkt vor die Ionenquelle gebracht. Für die Berechnungen der Molekülionenmuster wurde ein Programm von Dr. F. Bachmann verwendet (Olivetti P 6060).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie durchgeführt. Bei besonders empfindlichen Substanzen traten manchmal Fehler infolge unzureichender Schutzmaßnahmen auf. Auch fallen C-Werte in borhaltigen Verbindungen wegen unvollständiger Verbrennung teilweise zu niedrig aus.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Ausgangsverbindungen

Käuflich erhältliche Verbindungen :

Norbornen, Cyclopenten, Cyclohexen, Vinylcyclohexen, 2,4,4-Trimethyl-1-penten, Methylbutadien, 1-Octen, Hex-5-en-2-on, $\text{CrCo}(\text{CO})_2$, 1-Hexin, 3-Hexin, Allylglycidylether, 2-Cyclopentenon, Allylnitril, PPh_3 , $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , $\text{K}_2\text{OsCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Brenzkatechin, B_2O_3 , $\text{B}(\text{OH})_3$, LiBr ,

BCl_3 , Uran, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$.

Nach Literatur erhaltene Verbindungen :

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ²⁰⁵), $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ ²⁰⁶), $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ ²⁰⁷), Cp_2ZrH_2 .
 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ ²⁰⁸), 5-Norbornen-2-on ²⁰⁹), $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ ²¹⁰),
 5-Norbornen-2-aldehyd ²¹¹), $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2$
²¹²), N,N'-Dimethyldiazaborolidin ²¹³), 9-BBN ²¹⁴), $\text{HRuCl}-$
 $(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ²¹⁵), $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ²¹⁶), $\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$ ²¹⁷),
 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ²¹⁸), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ²¹⁹), $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ ²²⁰), $(\text{COD})-$
 PdCl_2 ²²¹), $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ ²²²), $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ ²²³), $(\text{dpe})\text{NiCl}_2$
²²⁴), $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ ²²⁵), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ²²⁶),
 $\text{HOsCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ²²⁷), $\text{HPtCl}(\text{PPh}_3)_2$ ²²⁸), $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$,
 $\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ ²²⁹), Bis(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden) ²³⁰).

Versuche zu Kapitel 1

Versuch 1.1 Darstellung von 2,2'-ortho-Phenylendioxy- bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) ²³¹⁾

189 g Brenzkatechin (1.71 mol) und 39.5 g B_2O_3 (0.57 mmol) wurden unter Rühren in einem Dean-Stark-Wasserabscheider in 200 ml siedenden Toluol umgesetzt, bis die berechnete Menge H_2O (31 ml) gebildet war (etwa 20 h). Der größte Teil des LM wurde danach abdestilliert, der Rest im HV abgezogen. Der Reaktionskolben wurde dann 2 h im HV auf 150 °C erwärmt, wobei sich etwas Sublimat abschied. Der flüssige Rückstand wurde unter Verwerfung eines Vorlaufes von etwa 10 ml destilliert. Ausbeute 185 g 4 (93%). Schmp. 98 °C, Sdp. 176-177 °C, 10⁻² Torr.

NMR-spektroskopische Daten .

δ^1H ($CDCl_3$) 7.5 - 6.8 m (Phenyl)

$\delta^{11}B$ ($CDCl_3$) 22.9, $h_1 \nu = 210$ Hz

$\delta^{13}C$ ($CDCl_3$) 117.1, 143.0 (i-C), 125.1, 122.6 (m-C), 121.4,

110.0 (o-C)

Versuch 1.2 Darstellung von 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaborolan ²³²⁾
borolan

3.85 ml BCl_3 (46 mmol) wurden auf eine Mischung von 40 ml Benzol und 15.84 g 4 (46 mmol) kondensiert. Die Mischung wurde unter Rühren auf RT gebracht, wobei ein Trockeneis-Rückflußkühler die Verflüchtigung des BCl_3 aus der Lösung verhinderte. Nach 3 h wurde Benzol bei reduziertem Druck entfernt und der Rückstand bei 50 °C/1 Torr destilliert. Ausbeute 20.6 g 3 (98 %).

Versuch 1.3 Catecholboran aus Lithiumaluminiumhydrid
und 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaborolan

Eine frisch bereitete Lösung von 14.19 g 3 (92.4 mmol) in 35 ml Et_2O wurde bei 0 °C tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 0.93 g LiAlH_4 (24.5 mmol) in 30 ml Et_2O gegeben. Nach 24 h Rühren bei RT zeigte ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Signale bei 29.1 (d, 1), 29 %; 26.2 (s), 3 %; 23.5 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BOEt}$), 63 %; 8.9 (d, Monohydridoborat), 5 %; 6.2 (s), <1 %. Die fraktionierte Destillation lieferte 2.15 g 1 (19 %), Sdp. 76 °C/100 Torr.

Versuch 1.4 Catecholboran aus 2,2'-ortho-Phenylendioxy-
bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) und Boran/Tetra-
hydrofuran

89 ml einer 1.35 M H_3B /THF-Lösung (120 mmol) wurden auf 41.55 g 4 gegeben, welches sich beim Rühren langsam löste. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte nach etwa 30 h vollständige Umsetzung zu 1 an. Ein Teil des THF wurde durch Eintropfenlassen der Reaktionslösung in einen Schlenkkolben, der bei 40 - 50 mm gehalten wurde, entfernt (etwa die Hälfte). Der Rest wurde durch eine ungefähr 15 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute 30.7 g 1 (71 %), Sdp. 76 °C/100 Torr.

Versuch 1.5 Umsetzung von 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-
(1,3,2-benzodioxaborolan) mit Boran-Dimethyl-
sulfid

Eine Mischung von 39.75 g 4 (115 mmol), 8.73 g $H_3B \cdot SMe_2$ (115 mmol) und 25 ml Benzol wurde 7 d bei RT gerührt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte eine 60 proz. Umsetzung zu 1 an ($\delta^{11}B$ 28.3 d (1), 22 s (4), -19.8 q ($H_3B \cdot SMe_2$)).

Versuch 1.6 Catecholboran aus 2,2'-ortho-Phenylendioxy-
bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) und Natrium-
boranat in diglyme

Eine Lösung von 1.29 g NaBH_4 (34.1 mmol) in 25 ml diglyme wurde tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 23.64 g 4 (68.3 mmol) in 20 ml diglyme gegeben. Ein schwacher Stickstoffstrom wurde über die Lösung geleitet, um etwa entstandenes Diboran durch einen Quecksilberblubberer, der mit Aceton überschichtet war, zu leiten. Nach Rühren über Nacht wurde bei 100 Torr über eine ungefähr 15 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert, wobei der Siedepunkt langsam von 80 °C auf 100 °C anstieg. Es wurden 37 ml einer 3.6 M Lösung von 1 (97 %) in diglyme erhalten ($\delta^{11}\text{B}$ 28.3).

Der nichtflüchtige Rückstand wurde im HV getrocknet und durch Vergleich von IR- und ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B}$ in diglyme 15.3) mit einer authentischen Probe ³⁶⁾ als 5 identifiziert.

Versuch 1.7 Catecholboran aus 2,2'-ortho-Phenylendioxy-
bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) und Natriumbo-
ranat mit Lithiumchlorid in Diethylether

In eine Stahlkugelmühle von 21 cm Länge und 13 cm Durchmes-
ser, die mit 30 Stahlkugeln verschiedener Größe gefüllt war,
wurden 185 g 4 (530 mmol), 10.1 g NaBH_4 (270 mmol), 570 mg
 LiCl (5 Mol %) und 400 ml Et_2O gegeben. Nach 55 h Mahlen
wurden alle flüchtigen Bestandteile direkt aus der Mühle im
HV abkondensiert, wobei die Mühle zum Schluß in ein Wasser-
bad von 90 °C gestellt wurde. Fraktionierte Destillation
des Kondensates lieferte 99 g 1 (78 %), Sdp. 75 - 76 °C/100
Torr. Weitere Versuchsergebnisse : siehe Tab. 1.1, S. 9.

Versuch 1.8 Diboran aus Catecholboran und Natriumboratan

Zu einer Lösung von 378 mg NaBH_4 (10 mmol) in 12 ml diglyme
wurde tropfenweise unter Wasserkühlung bei kräftigem Rühren
eine Lösung von 2.38 g 1 (20 mmol) in 8 ml diglyme gegeben.
Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h bei RT gerührt, dann
auf 90 °C erwärmt. Das entstandene Diboran wurde durch eine
Kühlfalle von -78 °C geleitet, um etwa mitgerissenes diglyme
abzuscheiden, und bei -196 °C in einen Gaskolben kondensiert.
Aus den gemessenen Werten von $p = 386$ mm Hg, $V = 357.3$ ml und
 $t = 24.8$ °C ergaben sich 7.4 mmol 2 (74 %).

Der Rückstand wurde im HV getrocknet und anhand eines IR-
und eines ^{11}B -NMR-Spektrums ($\delta^{11}\text{B}$ 14.5 s, -29.7 m in digly-
me) als 5 (2.4 g, 96 %) mit etwa 3 % NaB_3H_8 identifiziert.

Versuch 1.9 Diboran aus 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-
(1,3,2-benzodioxaborolan) und Natriumboranat

Zu einer Aufschlämmung von 2.9 g NaBH_4 (76.7 mmol) in 10 ml diglyme wurde tropfenweise unter Wasserkühlung bei heftigem Rühren eine Lösung von 17.64 g 4 (51.0 mmol) in 50 ml diglyme gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h bei 90 °C gehalten. Entstandenes Diboran wurde durch eine Kühlfalle von -78 °C geleitet und bei -196 °C auskondensiert. Aus den Werten $p = 411$ mm Hg, $V = 1.35$ l, $t = 24.2$ °C ergaben sich 30 mmol 2 (59 %), $p_{152.3 \text{ K}} 105$ mm Hg, Theorie 114 mm Hg ²³³).

Versuche zu Kapitel 2

Versuch 2.1 Katalysierte Umsetzungen von Alkenen mit Catecholboran

Die Alkene wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

Zu einer Mischung von 5.4 g 1 (45 mmol), 20.8 mg 9 (0.05 Mol %) und 2.5 ml Benzol wurde unter Wasserkühlung eine Lösung von 45 mmol des Alkens in 5 ml Benzol getropft. Nach 25 min wurde das LM abgezogen und der Rückstand im HV destilliert.

10 : Ausbeute 8.15 g (78 %), Sdp. 96 - 97 °C/0.12 Torr



ber. C 72.44 H 9.12; gef. C 72.84 H 9.07

11 : Ausbeute 7.50 g (78 %), Sdp. 94 °C/0.01 Torr



ber. C 72.41 H 7.06; gef. C 72.33 H 7.06

12 : Ausbeute 7.05 g (83 %), Sdp. 62 °C/0.01 Torr



ber. C 71.77 H 6.99; gef. C 70.68 H 7.22

13 : Ausbeute 1.95 g (22 %), Sdp. 71 °C/0.01 Torr



ber. C 71.72 H 7.48; gef. C 70.16 H 7.25

14 : Ausbeute 0.61 g (6 %), Sdp. 96 °C/0.08 Torr



ber. C 72.44 H 9.12; gef. C 72.29 H 9.24

NMR-Daten von 2-Alkyl-1,3,2-benzodioxaborolanen
(alle Spektren in C₆D₆)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
<u>10</u>	35.8 310 Hz	7.1-6.8m(4H), 1.8-0.8m(17H)	148.9, 122.6, 112.4, 32.6, 29.8, 24.0, 23.0, 14.2, 10.8(br)
<u>11</u>	35.5 440 Hz	7.1-6.8m(4H), 2.50s(1H), 2.23 s(1H), 1.9-1.1m(9H)	149.1, 122.8, 112.7, 39.5, 38.7, 37.3, 32.9, 32.7, 29.7, 25.5(br) ^a
<u>12</u>	36.9 340 Hz	7.1-6.8m(4H), 1.8-1.5m(9H)	149.0, 122.6, 112.5, 29.0, 27.2, 21.9(br) ^a
<u>13</u>	35.4 470 Hz	7.1-6.8m(4H), 2.0-1.1m(11H)	148.9, 122.6, 112.5, 28.2, 27.3, 27.0, 22.2(br) ^a
<u>14</u>	35.4 460 Hz	7.1-6.8m(4H), 2.2-1.8m(1), 1.3-0.9m(7H), 0.90s(9H)	148.7, 122.6, 112.5, 53.7, 31.3, 30.3, 26.2, 25.5, 22.3(br)

a aus ¹¹B-entkoppeltem ¹³C-NMR-Spektrum

Versuch 2.2 Darstellung von Hydrido-chloro-(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)bis-triphenylphosphin-rhodium(III)

Zu einer Aufschlammung von 1.27 g 9 (1.37 mmol) in 20 ml Benzol wurden unter Rühren 0.4 ml 1 (3.6 mmol) gegeben. Nach einigen Minuten trat Aufhellung unter Bildung eines weissen Niederschlags ein. Dieser wurde nach 3 h abfiltriert, dreimal mit je 2 ml Benzol gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute 612 mg 15 (57 %), Zers. 78 °C .

$C_{42}H_{35}BClO_2P_2Rh$ (782.86)

ber. C 64.44 H 4.09

gef. C 65.87 H 4.81

Spektroskopische Daten : Kap. 2.2.2, S. 29.

Versuch 2.3 Umsetzung von Hydrido-chloro-(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)bis-triphenylphosphin-rhodium(III) mit Cyclopenten

Zu einer Aufschlammung von 612 mg 15 (0.78 mmol) in 5 ml Benzol wurde 0.1 ml Cyclopenten (1.1 mmol) gegeben. Unter allmählicher Orangefärbung trat beim Rühren Bildung eines orangen Niederschlages auf. Nach 4 d wurde 1 h auf 70 °C erwärmt, um überschüssiges Cyclopenten zu vertreiben, und filtriert. Der Niederschlag wurde mit Benzol gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute 501 mg $[RhCl(PPh_3)_2]_2$ (97 %). Die Verbindung wurde durch Vergleich des IR-Spektrums und des Schmelzpunktes (263 °C) mit einer authentischen Probe identifiziert.

Im Filtrat wurde 12 durch ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie nachgewiesen ($\delta^1\text{H}$ 7.1-6.7 m, 1.9-1.3 m; $\delta^{11}\text{B}$ 36.3).

Versuch 2.4 Katalysierte Umsetzungen von Alkinen mit Catecholboran

Die Alkine wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

Zu einer Mischung von 5.4 g 1 (45 mmol), 20.8 mg 9 (0.05 Mol %) und 2.5 ml Benzol wurde eine Lösung von 45 mmol des Alkins in 5 ml Benzol unter Rühren getropft. Nach 25 min wurde das LM abgezogen und der Rückstand im HV desilliert.

16 : Ausbeute 2.81 g (31 %), Sdp. 71 - 72 °C/0.01 Torr

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BO}_2$ (202.07)

ber. C 71.33 H 7.48

gef. C 70.61 H 7.52

NMR-spektroskopische Daten :

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6) 7.15-6.75 m (5H, phenyl. und vinyl. H), 2.7-1.7 m (4H, CH_2), 1.3-0.8 m (6H, CH_3)

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) 32.0, $h_{1/2} = 430$ Hz

$\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6) 150.8 (Et(H) $\text{C}=\text{C}$), 149.1 (C_a), 131.1 (br, B- C), 122.6 (C_c), 112.5 (C_b), 22.0, 21.7 (CH_2), 14.9, 13.7 (CH_3)

17 : Ausbeute 4.75 g (52 %), Sdp. 79 - 80 °C/0.01 Torr

$C_{12}H_{14}BO_2$ (202.07)

ber. C 71.33 H 7.48

gef. C 71.50 H 7.43

NMR-spektroskopische Daten :

δ^1H (C_6D_6) 7.15-6.8 m (5H, arom. + β -vinyl. H), 5.74 2t
(1H, α -vinyl. H), 2.3-1.6 m (2H, $=C\text{CH}_2\text{Pr}$), 1.5-
1.0 m (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.0-0.7 m (CH_3)

$\delta^{11}B$ (C_6D_6) 31.3, $h_{1/2} = 440$ Hz

$\delta^{13}C$ (C_6D_6) 157.7 ($C_4H_9(H)C=$), 148.9 (C_q), 122.6 (C_c), 116.5
(br. BC), 35.9, 30.6, 22.5 (CH_2), 13.9 (CH_3)

Versuch 2.5 Thermische Reaktion von Vinylcyclohexen mit
Catecholboran

Eine Mischung von 4.56 g Vinylcyclohexen (20 mmol) und
2.64 g 1 (22 mmol) wurde 4 h auf 100 °C erhitzt. Die an-
schließende Destillation im HV ergab 2.14 g 18 (47 %),
Sdp. 85 °C/0.01 Torr.

Die Verbindung wurde durch Vergleich des 1H -NMR-Spektrums
als identisch mit 18 aus Versuch 2.6 identifiziert.

Versuch 2.6 Katalysierte Umsetzung von Vinylcyclohexen mit Catecholboran

Zu einer Mischung von 5.4 g 1 (45 mmol) und 20.8 mg 9 (0.05 Mol %) in 2.5 ml Benzol wurde unter Rühren eine Lösung von 4.87 g Vinylcyclohexen in 5 ml Benzol gegeben. Nach 25 min wurde das LM abgezogen und der Rückstand im HV destilliert. Ausbeute 5.13 g 18 (50 %), Sdp. 91 °C/0.1 Torr.

$C_{14}H_{17}BO_2$ (228.10)

ber. C 73.72 H 7.51

gef. C 73.24 H 7.61

NMR-spektroskopische Daten :

δ^1H (C_6D_6) 7.15-6.8 m (4H, arom.), 5.6 m (2H, vinyl.),
2.1-1.0 m (11H)

$\delta^{11}B$ (C_6D_6) 35.7, $h_{1/2} = 670$ Hz

$\delta^{13}C$ (C_6D_6) 148.9, 127.2, 126.7, 122.6, 112.5, 35.9, 31.8,
30.7, 28.9, 25.6, 8.2 (br)

Versuch 2.7 Reaktion von Hex-5-en-2-on mit Catecholboran

Zu 2 ml 1 (18 mmol) wurde unter Rühren eine Lösung von 2.1 ml Hex-5-en-2-on in 5 ml Benzol getropft. Nach einer Stunde zeigte ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vollständige Umsetzung an ($\delta^{11}B$ 23.3). Nach Abziehen des LM bei reduziertem Druck lieferte die Destillation im HV 3.0 g 19 (76 %). Sdp. 74 °C/0.08 Torr.

$C_{12}H_{15}BO_3$ (218.07)

ber. C 66.10 H 6.93

gef. C 65.62 H 6.87

NMR-spektroskopische Daten :

δ^1H (C_6D_6) 7.1-6.8 m (4H, arom.), 6.0-5.5 m (1H, $\underline{H}-C=$), 5.1-4.9 m (2H, $\underline{H}_2C=$), 4.45 q (1H, OCH), 2.2-2.0 m (2H, allyl.), 1.8-1.4 m (2H, $\underline{CH}_2$), 1.24 d (3H, $\underline{CH}_3$)

$\delta^{11}B$ (C_6D_6) 23.2, $h_{1/2} = 280$ Hz

$\delta^{13}C$ (C_6D_6) 148.9 (C_a), 122.7 (C_c), 122.3, 115.0 ($C=C$), 112.1 (C_b), 72.5 ($C-O$), 37.3, 30.0, 22.3

Versuch 2.8 Katalysierte Reaktion von Hex-5-en-2-on mit Catecholboran

Zu einer Lösung von 2.21 g Hex-5-en-2-on (22.5 mmol) und 104 mg 9 (0.5 Mol %) in 50 ml Benzol wurde unter Eiskühlung (bis C_6H_6 zu gefrieren begann) und kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 2.5 ml 1 (22.5 mmol) in 20 ml Benzol gegeben. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach 2 h 19 und 20 im Verhältnis 17 : 83 (für andere Katalysatorkonzentrationen und Temperaturen vgl. Kap. 2.4.3). Das Lösungsmittel wurde dann abgezogen und der Rückstand im HV destilliert, wobei 19 als das flüchtigeres Produkt mit dem

Vorlauf verworfen wurde. Ausbeute 2.65 g 20 (54 %), Sdp. 102 °C/0.09 Torr.

$C_{12}H_{15}BO_3$ (218.07)

ber. C 66.10 H 6.93

gef. C 63.38 H 7.76

NMR-spektroskopische Daten

δ^1H (C_6D_6) 7.2-6.9 m (4H, arom.), 2.4-2.2 m (2H, $OCCH_2$),
1.93 s (3H, $OCCH_3$), 1.7-1.4m (4H, $BCH_2CH_2CH_2$),
1.3-1.1 m (2H, BCH_2)

$\delta^{11}B$ (C_6D_6) 35.7, $h_{1/2} = 320$ Hz

$\delta^{13}C$ (C_6D_6) 207.1 (C=O), 148.6 (C_a), 122.7 (C_c), 112.4 (C_b),
43.2, 29.35, 26.5, 23.6, 11.1 (br, BC)

IR : $\checkmark_{C=O}$ 1715 cm^{-1} , Hex-5-en-2-on 1717 cm^{-1}

Versuch 2.9 Reaktion von 5-Norbornen-2-on mit Catecholboran

Zu einer Lösung von 3.08 g 5-Norbornen-2-on (28.5 mmol) in 50 ml Benzol wurde eine Lösung von 3.2 ml 1 (28.5 mmol) in 20 ml Benzol unter Rühren getropft. Nach 5 h und nach 1 d wurden ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösung aufgenommen, die vollständige Umsetzung nach der 2. Messung anzeigten. Das LM wurde danach abgezogen und der Rückstand im HV destilliert. Ausbeute 5.96 g 21 (92 %), Sdp. 96 - 97 °C/0.1 Torr.

$C_{13}H_{13}BO_3$ (228.06)

ber. C 68.47 H 5.75

gef. C 68.84 H 5.12

NMR-spektroskopische Daten :

δ^1H (C_6D_6) 7.1-6.8 m (4H, arom.), 6.3-6.2 m (1H), 6.1-6.0 m (1H) (C-C), 5.1 4.9 m (1H, $\underline{HCO}$), 3.08 s (1H), 2.67 s (1H), 2.2-1.9 m (1H), 1.5-0.85 m (3H)

$\delta^{11}B$ (C_6D_6) 23.3, $h_{1/2} = 490$ Hz

$\delta^{13}C$ (C_6D_6) 148.5, 138.5, 131.8, 122.4, 112.1, 76.3, 47.7, 47.6, 42.9, 36.3

Versuch 2.10 Katalysierte Reaktion von 5-Norbornen-2-on mit Catecholboran

Eine Lösung von 3.0 ml 1 (27 mmol) in 20 ml Benzol wurde tropfenweise bei fast 0 °C zu einer Lösung von 3.06 g 5 Norbornen-2-on (28.3 mmol) und 130 mg 9 (0.5 Mol %) in 50 ml Benzol unter Rühren gegeben. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach 1 h die Bildung von 21 und 22 im Verhältnis 17 : 83 an. Nach Abziehen des LM ergab eine Destillation im HV unter Verwerfung eines geringen Vorlaufes 4.86 g 22 (77 %). Sdp. 124 °C/0.02 Torr.

$C_{13}H_{13}BO_3$ (228.06)

ber. C 68.46 H 5.74

gef. C 65.62 H 5.52

NMR-spektroskopische Daten :

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6) 7.3-6.9 m (8H), 3.0-2.7 m (3H), 2.4-1.7 m (15H)

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) 35.1, $\nu_{1/2} = 370$ Hz

$\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6) (die Verschiebung des stärkeren Isomeren, Verhältnis etwa 70 : 30 aus paarweiser Integration der vergleichbaren Signale, ist zuerst genannt)

214.1, 148.5, 123.0, 112.6, 50.7, 44.2, 37.0, 35.6, 30.2, 16(br);

215.0, 148.5, 123.0, 112.6, 50.1, 47.1, 38.0, 37.4, 27.0, 23(br)

IR : $\nu_{\text{C-O}}$ 1741 cm^{-1} , 5-Norbornen-2-on $\nu_{\text{C-O}}$ 1740 cm^{-1}

Versuch 2.11 Reaktion von 5-Norbornen-2-aldehyd (exo-endo-Gemisch) mit Catecholboran

Zu einer Lösung von 2.75 g 5-Norbornen-2-aldehyd (22.5 mmol) und 104 mg 9 (0.5 Mol %) in 50 ml Benzol wurde unter Eiskühlung bei kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 2.5 ml 1 (22.5 mmol) in 20 ml Benzol gegeben. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach 1 h vollständige Umsetzung an ($\delta^{11}\text{B}$ 22.8). Das LM wurde daraufhin abgezogen und der Rückstand im HV destilliert. Ausbeute 4.03 g 23 (74 %), Sdp. 101 °C/0.1 Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BO}_3$ (242.08)

ber. C 69.46 H 6.25

gef. C 68.97 H 6.50

NMR-spektroskopische Daten :

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6) 7.1-6.8 m, 6.1-5.9 m, 4.2-3.5 m, 2.87 s, 2.66 s,
2.55-2.1 m, 1.85-1.0 m, 0.51 q, 0.38 q

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) 23.5, $n_1, 2 = 470$ Hz

$\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6) (die Verschiebung des stärkeren (exo-)Isomeren,
Verhältnis etwa 80 : 20 wie im Ausgangsmaterial, ist zuerst
genannt)

148.5, 137.6, 132.5, 122.4, 112.1, 69.6, 49.6, 43.9, 42.6,
40.5, 28.9;

148.5, 137.0, 136.7, 122.4, 112.1, 70.4, 45.1, 43.7, 41.9,
40.6, 29.5

Versuch 2.12 NMR-Versuche zur katalytischen Umlagerung von
C=C - in C=O -Hydroborierungsprodukte

- a) In zwei abgeschmolzenen NMR-Röhrchen wurden die ^{11}B -NMR-Spektren von Lösungen von 20 in Benzol mit und ohne eine Spatelspitze 9 über 6 d verfolgt. In keinem Fall trat eine Umlagerung von 20 in 19 auf ($\delta^{11}\text{B}$ unverändert um 35.6).
- b) In zwei abgeschmolzenen NMR-Röhrchen wurden die ^{11}B -NMR-Spektren von Lösungen von 11 mit einem etwa dreifachen Überschuß 5-Norbornen-2-aldehyd in Benzol mit und ohne eine Spatelspitze 9 über 6 d verfolgt. In keinem Fall trat eine Umlagerung in Norbornen und 23 auf ($\delta^{11}\text{B}$ unverändert um 35.5).

Versuch 2.13 Reaktion von Allylnitril mit Catecholboran

Zu einer Lösung von 5.0 ml 1 (45 mmol) in 15 ml Toluol wurden unter Rühren 3.6 ml Allylnitril (45mmol) in 10 ml Toluol getropft. Nach 4 h, 1 d und 2 d zeigten ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösung 4, 10 und 20 % Umsetzung unter Angriff der Nitrilfunktion an ($\delta^{11}\text{B}$ 28.8, 1; 23.1, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BN}=\text{C}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_5$?). Beim Abziehen des LM im Vakuum fiel ein sich verfestigendes, in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliches zähes Öl an.

Versuch 2.14 Katalysierte Reaktion von Allylnitril mit Catecholboran

Zu einer Lösung von 5.0 ml 1 (45 mmol) und 208 mg 9 (0.5 Mol %) in 20 ml Benzol wurde tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 3.6 ml Allylnitril (45 mmol) in 10 ml Benzol gegeben. Nach 6 h wurde das LM abgezogen und der Rückstand im HV destilliert. Ausbeute 4.05 g eines Gemisches von 60 % 24 und 40 % 25 (48 %), Sdp. 102 °C/0.07 Torr.

$C_{10}H_{10}BNO_2$ (187.01)

ber. C 64.22 H 5.39 N 7.49

gef. C 63.40 H 5.35 N 7.41

NMR-spektroskopische Daten :

δ^1H ($CDCl_3$) 7.2-6.9 m (4H), 2.6-2.2 m (4H), 2.0-1.7 m (3H),
1.4-1.2 m (5H)

$\delta^{11}B$ ($CDCl_3$) 34.9, $h_{1/2}$ = 670 Hz

$\delta^{13}C$ ($CDCl_3$) (das Verhältnis von 60 : 40 ergab sich aus der
Integration vergleichbarer Signale)

24 : 147.3 (C_a); 122.0 (C_c); 118.9 ($\underline{CN}$); 111.6 (C_b); 19.3 t
($\underline{CH_2CN}$), $^1J(^{13}C^1H)$, 136 Hz; 18.2 t ($\underline{CH_2CH_2CN}$), 1J
($^{13}C^1H$) = 135 Hz; 9.1 (br, $\underline{BC}$)

25 147.2 (C_a); 122.2 (C_c); 118.7 ($\underline{CN}$); 111.8 (C_b); 19.2 t
($\underline{CH_2}$), $^1J(^{13}C^1H)$ = 136 Hz; 14.1 q ($\underline{CH_3}$), $^1J(^{13}C^1H)$ =
128 Hz; 9.1 (br, $\underline{BC}$)

IR : ν_{C-N} 2242 cm^{-1} , Allylnitril 2245 cm^{-1}

Versuch 2.15 Reaktion von 1-Allyloxy-2,3-epoxypropan
 mit Catecholboran

5.0 ml 1 (45 mmol) wurden unter Rühren zu einer Lösung von 5.1 g 1-Alloxy-2,3-epoxypropan (45 mmol) in 50 ml Benzol gegeben. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach 2 h etwa 10 % und nach 26 h etwa 30 % Reaktion von 1 mit der Epoxid-Funktion an ($\delta^{11}\text{B}$ 23.2). Beim Einengen der Lösung entstanden glasige, in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliche Polymere. Wird weniger Lösungsmittel verwendet, beginnen farblose, unlösliche Polymere bereits unmittelbar nach Zugabe von 1 auszufallen.

Versuch 2.16 Katalysierte Umsetzung von 1-Allyloxy-2,3-
 epoxypropan mit Catecholboran

Zu einer Lösung von 5.1 g 1-Allyloxy-2,3-epoxypropan (45 mmol) und 104 mg 9 (0.25 Mol %) in 50 ml Benzol wurde unter Rühren bei fast 0 °C tropfenweise eine Lösung von 5.0 ml 1 (45 mmol) in 20 ml Benzol gegeben. Nach 5 h Rühren bei RT zeigte ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vollständige Umsetzung unter praktisch ausschließlichem Angriff der CC-Doppelbindung an ($\delta^{11}\text{B}$ 35.3). Beim Abziehen des LM fiel ein zäher Schleim an, der sich beim Trocknen im HV zu einer schwach gelblichen, in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Substanz verfestigte.

Versuch 2.17 Katalysierte und nichtkatalysierte Reaktion
von 9-BBN mit Cyclohexen

Es wurden zwei Lösungen von je 225 mg 9-BBN (1.8 mmol) und 153 mg Cyclohexen (1.8 mmol) in 10 ml Benzol hergestellt. Davon wurde eine mit einer Spatelspitze 9 versetzt. Der Fortschritt der Reaktionen wurde durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 20 h Rühren zeigte sich in beiden Lösungen ein Umsatz von etwa 80 % ($\delta^{11}\text{B}$ 87.1 und 27.6). Ein Unterschied war im Rahmen der Genauigkeit nicht festzustellen.

Versuch 2.18 Katalysierte und nichtkatalysierte Umsetzung
von N,N'-Dimethyldiazaborolidin mit Norbornen

In einem NMR-Röhrchen wurde eine Lösung von 146 mg Norbornen (1.6 mmol) in 0.35 ml Benzol mit 0.18 ml 26 (etwa 1.8 mmol) versetzt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte nach 1 d keine Umsetzung an ($\delta^{11}\text{B}$ 28.8 d, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 142$ Hz). Darauf wurde eine Spatelspitze 9 zugegeben. Nach einem weiteren Tag zeigte ein ^{11}B -NMR-Spektrum keine Änderung ($\delta^{11}\text{B}$ 28.9, d).

Versuch 2.19 Katalysierte und nichtkatalysierte Reaktion
von 4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan mit
Cyclopenten

Zu einer Lösung von 2.5 ml 8 (etwa 20 mmol) und 1.9 ml Cyclopenten (20 mmol) in 2.5 ml Toluol wurden 19 mg 9 (0.1 Mol %) gegeben. ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösung

zeigten nach 19 h 40 % und nach 3 d vollständige Umsetzung an. In einem Parallelversuch wurden die gleichen Mengen ohne 9 zusammengegeben. Nach den ^{11}B -NMR-Spektren fand in diesem Fall in 3 d keine Umsetzung statt ($\delta^{11}\text{B}$ 25.3 d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 170 \text{ Hz}$).

Das Lösungsmittel wurde dann abgezogen und der Rückstand im HV destilliert. Ausbeute 5.8 g 27 (68 %), Sdp. 52 °C/0.03 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BO}_2$ (196.10)

ber. C 67.38 H 10.79

gef. C 67.98 H 10.68

NMR-spektroskopische Daten :

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6) 4.2-3.8 m (1H, HCO), 1.8-1.2 m (11H, Cyclopentyl und CH_2), 1.16 s (6H, gem. CH_3), 1.09 s (3H, CH_3)

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) 30.6, $\tau_{1/2} = 280 \text{ Hz}$

$\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6) 69.9, 64.3, 46.3, 31.5, 29.0, 28.2, 27.1, 26.4 (br), 23.4

Versuche zu Kapitel 3

Versuch 3.1 Reaktion von Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium-dihydrid mit Boran-Tetrahydrofuran

Zu einer Aufschlammung von 670 mg Cp_2ZrH_2 (3.0 mmol) in 20 ml THF wurden tropfenweise unter Rühren 4.4 ml einer 1.7 M H_3B /THF-Lösung (7.5 mmol) gegeben, wobei Cp_2ZrH_2 langsam in Lösung ging. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte nach 1 h vollständige Umsetzung an ($\delta^{11}\text{B}$ -0.6 Quartett (H_3B /THF), -15.7 Quintett (28)). Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum abgezogen und der Rückstand im HV sublimiert (110 °C/ 0.001 Torr). Ausbeute 505 mg 28 (67 %), Zers. 145 °C. IR-, ^1H -NMR- und ^{11}B -NMR-Spektren stimmten mit Literaturwerten überein (122-124).

Versuch 3.2 Reaktion von Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium-dihydrid mit Catecholboran

Eine Aufschlammung von 670 mg Cp_2ZrH_2 (3.0 mmol) in 5 ml THF wurde auf -60 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 4.7 ml einer 0.77 M Lösung von 1 in THF (3.6 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wurde langsam auf RT gebracht. Nach einer weiteren Stunde wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 15 ml THF nachgewaschen und vom Filtrat das LM entfernt. Der dadurch erhaltene Rückstand wurde wie oben sublimiert. Ausbeute

221 mg 28 (88 %), Zers. 145 °C, identische Spektren mit 28 aus Versuch 3.1 .

Beim abfiltrierten Rückstand handelte es sich um 476 mg 29 (75 %), Zers. 344-46 °C.

$C_{16}H_{14}O_2Zr$ (329.51)

ber. C 58.32 H 4.28 Zr 27.68

gef. C 58.03 H 3.82 Zr 27.61 (als ZrO_2)

MS (190 °C/70eV) : $m/e = 656 (M_2)^+$, 4 %; $591 (M_2-Cp)^+$, 34 %;
 $328 (M)^+$, 100 %; $263 (M-Cp)^+$, 87 %

Versuch 3.3 Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium-catecholat aus
Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium-dihydrid und
Brenzkatechin

Eine Lösung von 330 mg Brenzkatechin (3.0 mmol) in 15 ml Benzol wurde tropfenweise unter Rühren zu einer Aufschlämmung von 670 mg Cp_2ZrH_2 (3.0 mmol) in 15 ml Benzol gegeben. Nachdem die Gasentwicklung beendet war (136 ml H_2 , 101 % d.Th.), wurde noch 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann filtriert, der Rückstand mit Benzol gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute 892 mg 29 (93 %), Zers. 344 °C. Massen- und IR-Spektrum waren identisch mit 29 aus Versuch 3.2.

Versuch 3.4 Stabilität von Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium-catecholat

Einige mg 29 wurden drei Wochen an der Luft aufbewahrt. Ein IR-Spektrum zeigte nach dieser Zeit keine Veränderung. Die berichtete Instabilität von 29 ¹²⁶⁾ wurde damit widerlegt.

Versuch 3.5 Darstellung von Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium-chlorid-tetrahydridoborat

Eine Aufschlämmung von 1.49 g $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ (5.8 mmol) in 15 ml THF wurde bei 0 °C unter Rühren mit 3.4 ml einer 1.7 M $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ -Lösung (5.8 mmol) versetzt. Die entstandene, fast klare Lösung wurde nach 1 h Rühren zentrifugiert. Die abpipettierte Lösung wurde eingeengt, bis sich 30 abzuscheiden begann. Die Lösung wurde dann mit Pentan überschichtet und über Nacht bei -20 °C aufbewahrt. Anschließend wurde 30 abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 180 mg 30 (62 %), Zers. 175 °C (im Gegensatz zu 28 läßt sich 30 nicht unzersetzt im HV sublimieren).



ber. C 44.21 H 4.19

gef. C 41.66 H 4.87

NMR-spektroskopische Daten in Tab. 3.1, S. 59.

MS (30 °C/70eV) : $m/e = 290$ (Cp_2ZrCl_2)⁺, 12 %; 256 ($\text{Cp}_2\text{Zr-BH}_4\text{Cl}$)⁺, 15 %; 256 (Cp_2ZrHCl)⁺, 58 %; 220 (Cp_2Zr)⁺, 100 %; 191 (CpZrHCl)⁺, 47 %

IR (Nujol) 2440, 2400, 2110, 1285(br), 1125, 1120 cm^{-1}

Versuch 3.6 Reaktion von Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium-hydrid-chlorid mit Catecholboran

Zu einer Aufschlämmung von 1.98 g $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ (7.7 mmol) in 20 ml THF wurden unter Rühren 0.28 ml 1 (2.5 mmol) gegeben. Nach 1 h wurde vom Unlöslichen abfiltriert und mit etwas THF gewaschen. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum dieses Rückstandes zeigte das Vorliegen von 30 an ($\delta^{11}\text{B}$ -6.1, Quintett, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 88$ Hz). Im ^1H -NMR-Spektrum sind das Signal für 30 bei 5.75 ppm und Cp_2ZrCl_2 bei 5.90 ppm im Verhältnis 1 : 1 zu erkennen (in geringer Intensität weitere Cp-Signale); ebenso treten im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale von 30 bei 113.4 und von Cp_2ZrCl_2 bei 115.7 ppm im Verhältnis 1 : 1 auf.

Der unlösliche Rückstand der Reaktion bestand aus 845 mg 29 (100 %). 29 wurde durch IR- und Massenspektrum (Vergleich mit 29 aus Versuchen 3.2 und 3.3) sowie durch Elementaranalyse (gef. C 57.42 H 4.22) identifiziert.

Versuch 3.7 Reaktion von Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium- hydrid-chlorid mit Brenzkatechin

Eine Mischung von 0.20 g $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ (0.8 mmol) und 0.04 g $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (0.4 mmol) wurde in 10 ml Benzol auf 40 °C erwärmt, nachdem bei Raumtemperatur keine Gasentwicklung zu beobachten war. Eine langsame Gasentwicklung setzte ein, die nach etwa 1 h aufhörte. Die Lösung wurde dann filtriert, der Rückstand mit etwas Benzol nachgewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 12 g 29 (90 %), identifiziert durch IR-Spektrum. Das Filtrat bestand aus 0.11 g leicht verunreinigtem Cp_2ZrCl_2 (93 %), identifiziert durch ^1H -NMR-Spektrum ($\delta^1\text{H}$ 5.90).

Versuch 3.8 Reaktion von Uranhydrid mit Boran-Tetrahydro- furan

Uranspäne, deren Oxidschicht durch Einwirkung von warmer, verdünnter Salpetersäure entfernt worden war, wurden nach Abspülen mit Wasser und Aceton im HV getrocknet und anschließend in einer Wasserstoffatmosphäre auf 250 °C erhitzt, worauf unter Zerfall zu einem schwarzen Pulver rasche Wasserstoffabsorption stattfand (136).

Das gebildete UH_3 (3.43 g, 14.2 mmol) wurde 2 Wochen bei 0 °C mit 28.4 ml einer 1.5 M H_3B /THF-Lösung (42.6 mmol) gerührt. Die Lösung färbte sich dabei langsam rotbraun. Nach dieser Zeit wurde filtriert und im HV alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Ausbeute 230 mg rotbraunes 31 (4 %), Zers. 93 °C. Spektroskopische Daten in Kap. 3.4, S. 62.

Versuch 3.9 Reaktion von Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium-
hydrid-chlorid mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperi-
dino-tert.-butylimino-boran

Zu einer Aufschlammung von 0.52 g $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ (2.0 mmol) in 5 ml Toluol wurden 0.44 g 32 (2.0 mmol) in 4.5 ml Toluol getropft. Unter Rühren bildete sich in 24 h bei Lichtaus-
schluß eine klare, farblose Lösung. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte drei Signale ($\delta^{11}\text{B}$ 30.2, 15 %; 21.1, 70 %, 18.4, 15 %). Das LM wurde im HV entfernt und der zurückbleibende Feststoff in wenig CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurde soviel Hexan zugegeben, bis es zur Ausfällung eines feinkristallinen Nie-
derschlages kam. Nach Abkühlen auf -15°C fielen 0.14 g ei-
ner Substanz mit $\delta^1\text{H} = 6.00$ aus. Die Mutterlauge wurde auf 1/3 des Volumens eingeeengt, wobei spontane Kristallisation einsetzte. Nach Abkühlen, zuerst auf -15°C , dann auf -78°C wurden 0.40 g 34 (42 %) isoliert, Schmp. 135°C (Zers.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{BClN}_2\text{Zr}$ (480.06)

ber. C 57.55 H 7.98 N 5.84

gef. C 55.02 H 7.81 N 5.64

NMR-spektroskopische Daten in Tab. 3.6, S. 75.

IR (Nujol) : $\nu_{\text{B-H}}$ 1909sh, 1887, 1865sh; $\nu_{\text{B-N}}$ 1537, 1498 cm^{-1}

MS ($70^\circ\text{C}/70\text{eV}$) : $m/e = 478$ (M) $^+$, 1 %; 463 (M-Me) $^+$, 3 %;
442 (M-HCl) $^+$, 6 %; 412 (M-HCp) $^+$, 11 %; 397 (M-C₆H₉) $^+$, 3 %;
385 (Cp₂ZrNBtmp) $^+$, 7 %; 355 (M-C₉H₁₅) $^+$, 10 %; 290 (M-C₁₄H₂₀) $^+$.
14 %; 255 (M-C₁₄H₂₀Cl) $^+$, 21 %; 243 (tmpB(Cl)N(H)^tBu) $^+$, 12 %;

222 (32)⁺, 14 %; 207 (32-Me)⁺, 100 %; 190 (CpZrCl)⁺, 10 %;
126 (tmpH-Me)⁺, 43 %; 69 (C₄H₇)⁺, 50 %

Versuch 3.10 Reaktion von Bis-(cyclopentadieny)zirkonium-
dihydrid mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino
tert.-butylimino-boran

Zu einer Suspension von 0.38 g Cp₂ZrH₂ (1.7 mmol) in 10 ml
Toluol wurde unter Rühren eine Lösung 0.37 g 32 (1.7 mmol)
in 3 ml Toluol getropft. Nach achttägigem Rühren unter Licht-
ausschluß wurde die Lösung fast klar. Ein ¹¹B-NMR-Spektrum
der Reaktionslösung zeigte nach dieser Zeit die Bildung eines
einheitlichen Produktes an ($\delta^{11}\text{B}$ 16.3). Die klare Lösung
wurde langsam auf 15 °C abgekühlt. 32 fiel in Form einer
farblosen Substanz an. Ausbeute 0.27 g (36 %), Schmp. 180-
198 °C (Zers.).

C₂₃H₃₉BN₂Zr (445.60)

ber. C 61.94 H 8.75 N 6.28

gef. C 58.35 H 8.24 N 6.10

NMR-spektroskopische Daten in Tab. 3.6, S. 75 .

IR (Nujol) : $\sqrt{\nu_{\text{B-H}_\text{B}}}$ 1875m (br)

MS (20 °C/70eV) : m/e 442 (M-H₂)⁺, 47 %; 427 (M-C₅H₅)⁺,
2 %; 385 (M-C₅H₁₄)⁺, 100 %; 261 ?, 8 %; 235 (Cp₂ZrMe)⁺,
17 %; 220 (Cp₂Zr)⁺, 40 %; 207 (32-Me)⁺, 11 %; 195 ?, 7 %;
126 (tmpH-Me)⁺, 3 %; 69 (C₄H₇N)⁺, 6 %; 57 (C₄H₉)⁺, 6 %

Versuch 3.11 Reaktion von Tris-(triphenylphosphin)rhodium-chlorid mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborolan

Eine Aufschlämmung von 1.17 g 9 (1.3 mmol) in 25 ml Benzol wurde unter Rühren mit 3.28 g 3 (21.2 mmol) versetzt. Die Lösung hellte nach 1 h auf, und es bildete sich ein rosafarbener Niederschlag. Dieser wurde nach 6 h abfiltriert, mit 15 ml Benzol gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute 690 mg $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ (82 %), Schmp. 255 °C (Zers.). Ein ^{11}B -NMR-Spektrum des Filtrates zeigte das Vorliegen von 4 und 35 im theoretischen Verhältnis von 1 : 1 sowie überschüssiges 3 an ($\delta^{11}\text{B}$ 28.1, 22.6, 3.8).

Versuch 3.12 Reaktion von 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborolan mit Triphenylphosphin

Eine Lösung von 2.8 g 3 (18 mmol) in 25 ml Benzol wurde unter Rühren mit 4.75 g PPh_3 (18 mmol) versetzt. Nach etwa 1/2 h fiel aus der Lösung ein farbloser Niederschlag aus, der nach 5 h abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im HV getrocknet wurde. Ausbeute 1.5 g 35 (70 %), Schmp. 220-230 °C.

NMR-spektroskopische Daten

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3) 7.8-7.3 m

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) 3.9 d, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^{31}\text{P}) = 155 \text{ Hz}$

$\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3) 122.9 d , $^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}^{31}\text{P}) = 65 \text{ Hz}$ (ipso-C)
 129.2 d , $^3\text{J}(\text{}^{13}\text{C}^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$ (m-C)
 132.8 d , $^4\text{J}(\text{}^{13}\text{C}^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$ (p-C)
 134.5 d , $^2\text{J}(\text{}^{13}\text{C}^{31}\text{P}) = 8 \text{ Hz}$ (o-C)

$\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) -1.2, q (1:1:1:1), $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 154 \text{ Hz}$

Vom eingedampften Filtrat wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen, welches 4 mit etwa 12 % 35 zeigte ($\delta^{11}\text{B}$ 23.0, 3.8 in CDCl_3).

Versuch 3.13 Umsetzung von Tetracarbonylcobalthydrid mit Catecholboran

Nach Literaturvorschrift ²³⁴⁾ wurden aus 3.4 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (13 mmol), Pyridin und Schwefelsäure 1.6 g 36 (3 mmol) dargestellt (70 % Ausbeute angenommen) und auf eine Lösung von 1.1 g 1 (5 mmol) in 10 ml Et_2O bei -196°C kondensiert. In einem Kältebad wurde die Mischung dann einige Stunden bei -40°C gehalten, wobei keine sichtbare Reaktion eintrat. Innerhalb von einigen Stunden wurde die Lösung auf RT gebracht, wobei sich die Lösung allmählich unter Gasentwicklung braun färbte. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte nur unumgesetztes 1 an ($\delta^{11}\text{B}$ 28.3). Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei etwa 0.1 Torr zeigte ein IR-Spektrum des Rückstandes verunreinigtes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ an.

Versuch 3.14 Umsetzung von Tetracarbonylcobalthydrid mit Boran-Tetrahydrofuran

Wie bei Versuch 3.13 wurden 1.2 g $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (6.8 mmol) auf 1.7 ml einer 1.5 M $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ -Lösung (2.55 mmol) kondensiert. Bei langsamem Erwärmen unter Rühren trat bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ keine sichtbare Änderung ein. Anschließendes langsames Erwärmen auf RT (ca. 5 h) ergab eine braune Lösung. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte ein schwaches Signal bei 8.5 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum mit $h_{1/2} = 140\text{ Hz}$, gekoppelt Triplet, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 120\text{ Hz}$.

Versuch 3.15 Umsetzung von Dikobaltoctacarbonyl mit Boran-Tetrahydrofuran

Eine Lösung von 3.4 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (10 mmol) in 20 ml THF wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise unter Rühren mit 6.7 ml einer 1.5 M $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ -Lösung versetzt. Unter Gasentwicklung bildeten sich eine tiefbraune Lösung und ein tiefbrauner Niederschlag. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte ein ganz schwaches Signal bei 8.3 ppm mit $h_{1/2} = 150\text{ Hz}$.

Versuch 4.1 Umsetzung von Pentacarbonylchrom(methoxy-phenyl)carben mit Catecholboran

- a) Zu 415 mg des Chromcarben-Komplexes (1.3 mmol) in 10 ml Toluol wurde bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 0.15 ml 1 (1.3 mmol) in 10 ml Toluol getropft. Nach Erwärmen auf RT und weiterem einstündigen Rühren zeigte ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung keine Umsetzung an ($\delta^{11}\text{B}$ 28.8, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 192 \text{ Hz}$). Die Lösung wurde dann langsam erhitzt und 1 h auf Rückflußtemperatur gehalten. Im Kühler hatten sich danach geringe Mengen einer farblosen Substanz abgeschieden, die aufgrund eines IR-Spektrums ($\nu_{\text{C-O}} 1985 \text{ cm}^{-1}$) als $\text{Cr}(\text{CO})_6$ identifiziert wurde. Das Filtrat wurde bei 50 - 70 Torr eingengt und wegen der geringen Mengen nur ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht : ($\delta^{11}\text{B}$ 34.7 und 23.6 im Verhältnis 38 : 62).
- b) 3.19g des Chromcarben-Komplexes (10.2 mmol) wurden mit 5.0 ml 1 (45 mmol) versetzt und gerührt. Als nach 2 h keine sichtbare Änderung eintrat, wurde das Gemisch langsam auf 90 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 15 ml Hexan zugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde auf etwa die Hälfte eingengt, dann wurden ein ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B}$ 34.7, 28.7, 23.6) und ein hochaufgelöstes Massenspektrum aufgenommen (m_{ber} 210.085, m_{gef} 210.083 für 38).

Versuch 4.2 Umsetzung von Pentacarbonylwolfram(methoxy-methyl)carben mit Catecholboran

0.55 g des Wolframcarben-Komplexes (1.4 mmol) wurden unter Rühren mit 0.17 ml 1 (1.5 mmol) versetzt. Nach etwa 1 h Rühren begann sich die Lösung dunkler zu färben. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte aber nur unumgesetztes 1 an ($\delta^{11}\text{B}$ 28.9). Nach Rühren über Nacht hatte sich der Carben-Komplex vollständig versetzt (Schwarzfärbung, Metallabscheidung), ohne daß das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung sich veränderte.

Versuch 4.3 Darstellung von trans-Chloro-(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden)bis-triphenylphosphin-rhodium ²³⁵⁾

Eine Suspension von 925 mg 9 (1 mmol) und 244 mg Bis-(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden) (0.55 mmol) in 150 ml Xylol wurde 1 h bei 140 °C unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Produkt in Form oranger Kristalle ab, die abfiltriert und im HV getrocknet wurden. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in CH_2Cl_2 gelöst und filtriert. Nach Entfernen des LM im HV erhielt man 502 mg Rhodiumcarben-Komplex (57 %), Schmp. 198 - 200 °C.

Versuch 4.4 Umsetzung von Diazomethan mit Catecholboran

a) Zu 10 ml einer 0.8 M CH_2N_2 -Lösung in Et_2O (8 mmol) wurden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 1.8 ml 1 unter Rühren gegeben. Unter heftigem Aufschäumen und Bildung einer milchigen Suspension trat Entfärbung der Lösung ein. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte 1 und 37 im Verhältnis von 1.6 : 1 (bei 100 % Umsetzung) 1 : 1.

b) 25 ml einer 0.3 M CH_2N_2 -Lösung in Et_2O (7.5 mmol) wurden auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dazu wurde tropfenweise unter Rühren eine vorgekühlte Lösung von 0.83 ml 1 (7.5 mmol) in 10 ml Et_2O gegeben.

Nach wenigen Tropfen setzte bereits Trübung ein. Nach beendeter Zugabe wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen, welches 1 und 39 im Verhältnis von etwa 1 : 1 anzeigte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute 50 mg $(\text{CH}_2)_n$ (95 %), bestätigt durch Elementaranalyse (ber. C 85.63 H 14.37; gef. C 86.57 H 13.13).

c) 50 ml einer 0.3 M CH_2N_2 -Lösung in Et_2O (15 mmol) wurden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren mit 1.7 ml 1 (15 mmol) versetzt. Unter Aufschäumen trat vollständige Umsetzung ein. Zunächst wurde bei RT und 10 Torr das LM abgezogen, dann wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV (0.01 Torr) abkondensiert (leichtes Erwärmen des Kolbens notwendig). Eine Verunreinigung in 39 wurde durch Abziehen bei etwa 0.1 Torr (1 h) entfernt. Ausbeute 1.1 g 39 (54 %).

NMR-spektroskopische Daten :

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6) 7.0-6.8 m (4H, arom.), 0.53 s (3H, CH_3);
Lit ²³⁶): 7.0, 0.75

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) 35.3, $h_{1/2}$ = 70 Hz; Lit ²⁷) : 35.5

$\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6) 148.9 (C_a), 122.6 (C_c), 112.3 (C_b), 17 (br, BCl)

Versuch 4.5 Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl-molybdän-dicarbonyl) mit Catecholboran

834 mg $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ (1.9 mmol) und 0.5 ml 1 (4.5 mmol) wurden in 12 ml Benzol 2 d gerührt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach dieser Zeit keine Reaktion an ($\delta^{11}\text{B}$ 27.6 d). Nach Abziehen des LM im HV zeigten ein IR- und ein ^1H -NMR-Spektrum ($\delta^1\text{H}$ 5.21) nur ganz leicht verunreinigtes $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ an.

Versuch 4.6 Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl-molybdän-dicarbonyl) mit Boran-Tetrahydrofuran

2.34 g $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ (5 mmol) wurden mit 2.9 ml einer 1.7 M $\text{H}_3\text{B}/\text{THF}$ -Lösung (5 mmol) in 40 ml THF 10 d gerührt, wobei sich B_2H_6 langsam verflüchtigte (allmähliches Verschwinden des Signals bei -0.3 ppm, q im ^{11}B -NMR-Spektrum). Nach Abziehen des LM im HV zeigten ^1H - ($\delta^1\text{H}$ 5.21 in CDCl_3) und ^{13}C -NMR-Spektren ($\delta^{13}\text{C}$ 92.3 in C_6D_6) sowie ein IR-Spektrum ($\nu_{\text{C-O}}$ 1900, 1845 cm^{-1}) keine Reaktion an.

Versuch 4.7 Umsetzung von Bis-(pentamethylcyclopentadienyl-rhodiumcarbonyl) mit Catecholboran

60 mg $[(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (0.14 mmol) wurden mit 0.1 ml 1 (0.9 mmol) in 3.5 ml Toluol 3 d gerührt. Nachdem keine sichtbare Änderung eingetreten war (Erhalt der tiefblauen Farbe), wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV abgezogen. Ein IR-Spektrum des Rückstandes zeigte nur Ausgangsmaterial an ($\nu_{\text{C-O}}$ 1730 cm^{-1}).

Versuch 4.8 Hydroborierung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-tert.-butylimino-boran mit Catecholboran

Zu 0.80 g 32 (3.6 mmol) in 10 ml Hexan wurden unter Rühren bei etwa 0 °C 0.4 ml 1 (3.6 mmol) gegeben. Nach Erwärmen auf RT wurde noch 2 h gerührt. Nach Entfernen des LM im HV blieb ein Öl zurück, das nach einiger Zeit zu einem Feststoff erstarrt. Für Reinigung wurde bei 0.001 Torr destilliert. Bei einer Ölbadtemperatur von 130 °C ging ein viskoses Öl über, das in der Vorlage erstarrte. Ausbeute 0.92 g 40 (75 %), Schmp. 72 - 73 °C.

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (342.09)

ber. C 66.71 H 9.43 N 8.19

gef. C 64.62 H 9.59 N 9.76

MS (30 °C/70eV) : m/e = 342 (M)⁺, 4 %; 327 (M-Me)⁺, 100 %; 271 (M-C₅H₁₁)⁺, 11 %; 223 (M-1)⁺, 1 %; 126 (tmpH-Me)⁺, 15 %; 109 (tmp-C₂H₇)⁺, 2 %; 69 (C₄H₇N)⁺, 14 %

NMR-spektroskopische Daten :

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6) 7.1-6.6 m (4H, arom.), 1.46 s (9H, N-^tBu),
1.42 s (gem. CH_3), 1.6-1.3 m (6H, CH_2), B-H
nicht gefunden

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) 34.7, $h_{1/2} = 430$ Hz, ^1H -gekoppelt 500 Hz; 24.4;
Integrationsverhältnis 1 : 1

$\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6) 149.1, 121.7, 111.4, 55.5, 53.0, 37.0, 33.6,
31.3, 15.8

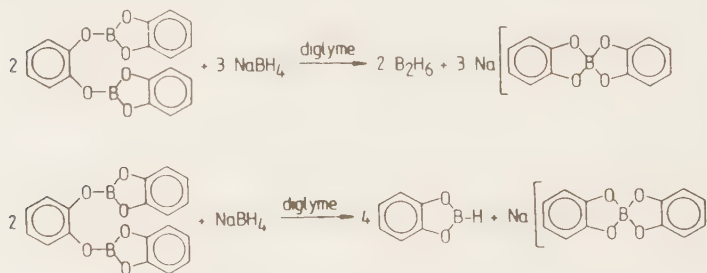
IR (Nujol) : $\nu_{\text{B-H}}$ 2482 cm^{-1}

D Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

1 Zusammenfassung

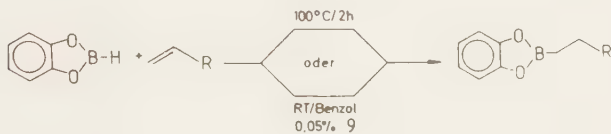
Obwohl Diboran heute auf den verschiedensten Wegen aus dem auch technisch zugänglichen NaBH_4 erzeugt werden kann, ließ sich eine neue, einfache Methode entwickeln, die von NaBH_4 und 2,2'-ortho-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborolan) ausgeht und die im Prinzip eine Umkehrung der NaBH_4 -Synthesen aus Diboran und Natriumalkoxid darstellt. Grundlage des neuen Prozesses ist die erhöhte Lewis-Acidität des Bors in Benzodioxaborolan-Systemen.

Durch Änderung der Stöchiometrie wurde ebenfalls ein effektives Verfahren zur Catecholboran-Darstellung erarbeitet.

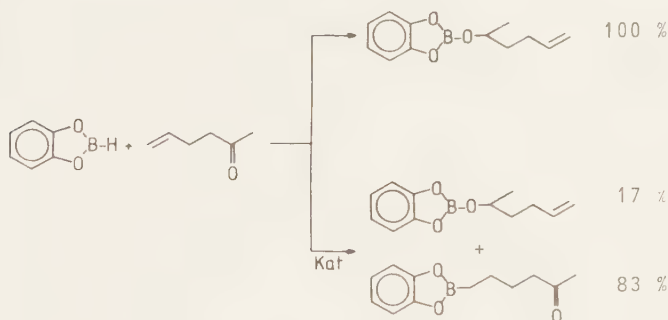


Catecholboran ist ein im Vergleich mit Diboran mildes Hydroborierungsmittel. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Aufbau von Metall-Bor-Bindungen wurde gefunden, daß Übergangsmetallkomplexe des Rhodiums und in eingeschränktem Maße auch des Rutheniums die Hydroborierung mit Catecholboran katalysieren; so ermöglicht beispielsweise Wilkinsons Kata-

lysator die Hydroborierung von Olefinen und Acetylenen mit Catecholboran bereits bei Raumtemperatur.



Die Beschleunigung der Hydroborierung der CC-Doppelbindung geht dabei so weit, daß sie erfolgreich mit der sonst wesentlich schnelleren Reduktion der Keto-carbonylgruppe konkurrieren kann.



Die bereits in der Literatur vereinzelt berichtete Umsetzung von Übergangsmetall-Hydriden mit Boranen führt nur bei Verbindungen, in denen der Wasserstoff eine hohe negative Partialladung trägt, zu Tetrahydridoboraten. Auf diesem Wege konnten $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$ und $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Von $\text{U}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

die unter anderem zeigt, daß die Verbindung nicht die berechnete Stöchiometrie $\text{J}(\text{BH}_4)\text{IHF}$ besitzt.

Durch die Umsetzung von Cp_2ZrH_2 und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ mit der BN-Doppelbindung in 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-^tbutyliminoboran konnten neuartige ($\mu\text{-H}$)Metallaborane dargestellt werden, in denen das Bor nur dreifach koordiniert ist. Für den zweiten Fall bestätigt eine Röntgenstrukturanalyse diese Vermutung.

Die untersuchten Metall-Metall-Mehrfachbindungen erwiesen sich gegenüber Boranen als inert, bei Übergangsmetall-Carben-Komplexen kommt es nicht zu glatten Einschreibungen der Carbeneinheit in die Bor-Wasserstoff-Bindung wie bei analogen Silizium-, Germanium- und Zinn-Wasserstoff-Verbindungen. Die Umsetzung von Catecholboran mit Diazomethan führt dagegen in guter Ausbeute zum Insertionsprodukt :



2 Ausblick

Die zur Catecholboran-Synthese angewendete aktivierende Mahlung wird sich vielleicht durch Ultrabeschallung oder andere feststoff-aktivierende Verfahren ersetzen lassen.

Die Einsatzmöglichkeiten für die katalytische Hydroborierung werden sich durch Gebrauch reaktiverer Katalysatoren, im einfachsten Fall von Alkyl- statt Arylphosphin-Komplexen, vor allem im Hinblick auf sperrigere Alkene erweitern lassen. Eine potentiell besonders interessante Variante wäre die

Verwendung von chiralen Metallkomplexen wie $\text{Rh}(\text{diop})_2(\text{S})^+$ zur asymmetrischen katalytischen Hydroborierung, wie dies beispielsweise bei der katalytischen Hydrosilylierung getan wurde.

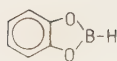
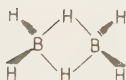
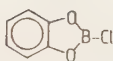
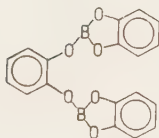
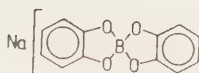
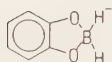
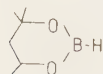
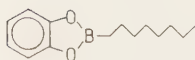
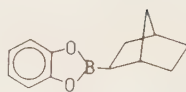
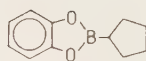
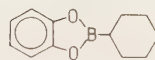
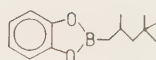
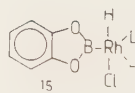
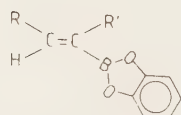
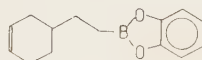
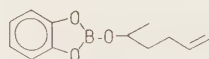
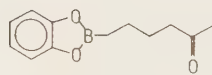
Die große Neigung von Cyclopentenon, Allylnitril und Allyloxy-epoxypropan, bei der Einwirkung von Catecholboran zu polymerisieren, ist sicherlich einer eingehenden Untersuchung wert, wobei daran erinnert werden sollte, daß auch Diboran als Polymerisationskatalysator verwendet wird. Ein möglicher Ersatz durch das leicht zu handhabende Catecholboran wäre vom technischen Standpunkt her sicherlich ein Fortschritt.

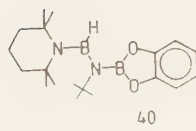
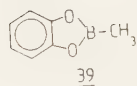
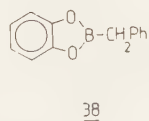
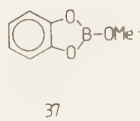
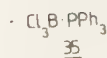
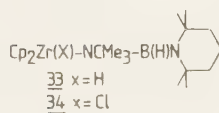
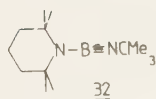
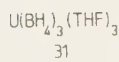
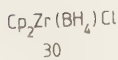
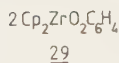
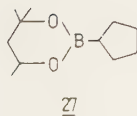
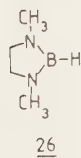
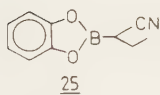
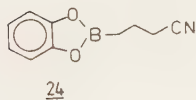
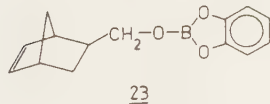
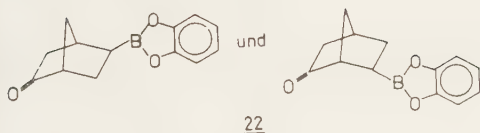
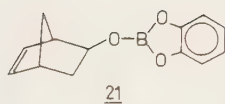
Im dritten Kapitel wurde gezeigt, daß Reaktionen von Boranen mit Übergangsmetall-Hydriden für stark basische Hydride zu Tetrahydridoboraten führen. Auf diesem allgemeinen Syntheseweg werden sich möglicherweise noch unbekannte Tetrahydridoborate darstellen lassen.

Bislang nicht ergiebig waren die wenigen Reaktionen von Boranen mit "nichtklassischen" Mehrfachbindungssystemen. Diese Untersuchungen sollten auf andere Mehrfachbindungssysteme wie Nitrene und Oxide ausgedehnt werden.

E

Verzeichnis der Verbindungen

12345678910111213141516 R = C₂H₅, R' = C₂H₅17 R = C₄H₉, R' = H181920



F Literaturverzeichnis und Fußnoten

- 1) Comprehensive Organometallic Chemistry, G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel Hrsg., Pergamon Press, Oxford 1982, Kap. 5.5, S. 459.
- 2) K. Wade, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 792 (1971); K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1 (1976).
- 3) R. Janta, R. Maisch, W. Malisch und E. Schmid, Chem. Ber. 116, 395 (1983).
- 4) G.W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 86, 361 (1964).
- 5) J.S. Plotkin und S.G. Shore, J. Organometal. Chem. 182, C15 (1979).
- 6) H. Kono und K. Ito, Chem. Lett. 1095 (1975).
- 7) G.D. Barbaras, C. Dillard, A.E. Finholt, T. Wartik, K.E. Willzbach und H.I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 73, 4585 (1951).
- 8) S.G. Shore, D.-Y. Jan, L.-Y. Hsu und W.-L. Hsu, J. Am. Chem. Soc. 105, 5923 (1983).
- 9) G.A. Carriedo, G.P. Elliott, J.A.K. Howard, D.B. Lewis und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1585 (1984).
- 10) G. Schmid, Angew. Chem. 82, 920 (1970).
- 11) H.C. Brown und S.K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 93, 1816 (1971).
- 12) H.C. Brown und S.K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 97, 5249 (1975).
- 13) G.W. Kabalka, Tetrahedron 981 (1976).
- 14) G.W. Kabalka, J.D. Baker und G.W. Neal, J. Org. Chem. 42, 512 (1977).
- 15) G.W. Kabalka, Org. Prep. Proc. Int. 9, 131 (1977).
- 16) H. Nöth und H. Beyer, Chem. Ber. 93, 928 (1960).
- 17) H. Nöth, private Mitteilung, 1985.
- 18) Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl., Stuttgart 1981, S. 934.
- 19) H.C. Newsom und W.G. Woods, Inorg. Chem. 7, 177 (1968).
- 20) W.G. Woods und P.L. Strong, J. Am. Chem. Soc. 88, 4667 (1966).
- 21) A.B. Burg und R.I. Wagner, J. Am. Chem. Soc. 76, 3307, (1954); W.A.G. Graham und F.G.A. Stone, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 151 (1956).
- 22) Eigene Beobachtung, siehe Versuch 1.2 .

- 23) B.D. James und M.G.H. Wallbridge, Progr. Inorg. Chem. 11, 99 (1970).
- 24) A.C.P. Alves, J.M. Hollas und B.R. Midmore, J. Mol. Spectr. 77, 124 (1979).
- 25) N.F. Zettler, H.D. Hausen und H. Hess, Acta Cryst. B30, 1876 (1974).
- 26) Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Thieme Verlag, Stuttgart 1979, S. 118 .
- 27) R. Goetze, H. Nöth, H. Pommerenning, D. Sedlak und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 114, 1884 (1981).
- 28) B. Wrackmeyer und R. Köster, Chem. Ber. 115, 2022 (1982).
- 29) A.B. Burg und H.I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 55, 4020 (1933); S.H. Rose und S.G. Shore, Inorg. Chem. 1, 744 (1962).
- 30) J.A. Blau, W. Gerrard, M.F. Lappert, B.A. Mountfield und H. Pyszora, J. Chem. Soc. 380 (1960).
- 31) T. Colclough, W. Gerrard und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. 907 (1955); ds. 3006 (1956).
- 32) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Boron Compounds, Vol. 14 der Reihe "NMR, Principles and Progress", P. Dienl, E. Fluck und R. Kosfeld Hrsg., Springer Verlag, Heidelberg 1978.
- 33) E.F. Mooney und M.G. Anderson, Ann. Rev. NMR Spectr., Vol. 2, S. 219 .
- 34) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).
- 35) H. Steinberg und D.L. Hunter, Ind. Eng. Chem. 49, 174 (1957).
- 36) V.S. Sagulenko, E.M. Svares und V.G. Kalacheva, Russ. J. Inorg Chem. 28, 958 (1983).
- 37) D.F. Gaines, Inorg. Chem. 2, 523 (1963).
- 38) D.F. Gaines, R. Schaeffer und F. Tebbe, Inorg. Chem. 2, 526 (1963).
- 39) E.C. Ashby, J. Organometal. Chem. 3, 371 (1965).
- 40) A.D. McElroy und R.M. Adams, US 2 992 266, CA 55, 25755d (1961); J.D. Bush, R.A. Carpenter und W.H. Schechter, US 3 014 059, CA 56, 8563d (1962); J.D. Bush, US 3 014 060, CA 56, 8563e (1962).

- 41) D. Männig und H. Nöth, J. Chem. Soc., Dalton Trans., im Druck.
- 42) H.C. Brown und P.A. Tierney, J. Am. Chem. Soc. 80, 1552 (1958).
- 43) D. Männig und H. Nöth, Angew. Chem., im Druck.
- 44) C.S. Cundy, B.M. Kingston und M.F. Lappert, Adv. Organomet. Chem. 11, 297 (1973).
- 45) E.S. Brown, Aspects of Homogeneous Catalysis 2, 57 (1974).
- 46) E.F. Knight und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 90, 5281 (1968).
- 47) H.C. Brown und G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 83, 1241 (1961).
- 48) E. Negeshi und H.C. Brown, Synthesis, 77 (1974).
- 49) H.C. Brown und N. Ravindram, J. Am. Chem. Soc. 94, 2112 (1972).
- 50) G. Zweifel und H.C. Brown, Org. React. 13, 1 (1963).
- 51) L.M. Braum, R.A. Braum, H.R. Chrissman, M. Opperman und R.M. Adams, J. Org. Chem. 36, 3888 (1971).
- 52) H.C. Brown, Organic Syntheses via Boranes, Wiley Interscience, New York 1975.
- 53) Katalytische Hydroborierung mit Polyboranen bzw. Rhodacarboranen : T. Davan, E.W. Corcoran und L.G. Sneddon, Organomet. 2, 1963 (1983); R. Wilczynski und L.G. Sneddon, Inorg. Chem. 20, 3955 (1981); M.F. Hawthorne, C.W. Kreimendahl, J.D. Hewes und T.B. Marder, J. Am. Chem. Soc. 106, 5757 (1984).
- 54) A.J. Birch und H. Williamson, Org. React. 24, 1 (1976).
- 55) J.P. Collman und J. Hegedus, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science, Mass. Wiley 1980, Kap. 1.2, S. 326.
- 56) H.C. Brown und A.W. Maerikoter, J. Am. Chem. Soc. 83, 3417 (1961).
- 57) Lit. 55, Kap. 1.2, S. 333.
- 58) Lit. 55, Kap. 1.2, S. 324.
- 59) C.A. Osborn, R.H. Cardine, J.F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1711 (1966).
- 60) J. Halpern, Trans. Am. Crystallogr. Assoc. 14, 59 (1978).
- 61) J. Halpern, T. Okamoto und A. Zakhariev, J. Mol. Cat. 2, 65 (1976).

- 62) J. Halpern in Organotransition Metal Chemistry, Y. Ishida und M. Tsutsui Hrsg., Plenum 1975, S. 109 .
- 63) M.A. Bennett und P.A. Longstaff, Chem. Ind. 864 (1965).
- 64) H.C. Brown und S.K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 94, 4370 (1972).
- 65) J.L. Speier, Adv. Organomet. Chem. 17, 407 (1979).
- 66) C.D. Good und D.M. Ritter, J. Am. Chem. Soc. 84; 1241 (1961).
- 67) G. Zweifel, G.M. Clark und N.C. Polston, J. Am. Chem. Soc. 93, 3395 (1971).
- 68) V.B. Pukhnarevich, L.I. Kopylova, B.A. Trofimov und M.G. Voronkov, Zh. Obshch. Khim. 45, 89, 2638 (1975).
- 69) K. Tamao, N. Miyaki, Y. Kiso und M. Kumuda, J. Am. Chem. Soc. 97, 5603 (1975).
- 70) I. Ojima, K. Yamamoto und M. Kumuda, Aspects Homo. Cat. 3, 186 (1977).
- 71) Lit. 55, Kap. 6.2, S. 327.
- 72) R.N. Haszeldine, R.V. Parish und R. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2311 (1974).
- 73) Lit. 52, S. 12.
- 74) B. Fleming und H.I. Bolker, Can. J. Chem. 52, 888 (1974).
- 75) B.M. Trost und M. Preckel, J. Am. Chem. Soc. 96, 7862 (1973).
- 76) B.N. Stochoff und H.C. Lewis, Coord. Chem. Rev. 23, 1 (1977).
- 77) B.R. James, Adv. Organomet. Chem. 17, 319 (1978).
- 78) A.J. Chalk, J. Organomet. Chem. 21, 207 (1970).
- 79) F. de Charenteney, J.A. Osborn und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 787 (1968).
- 80) D. Evans, J.A. Osborn, F.H. Jardine und G. Wilkinson, Nature 208, 1203 (1965).
- 81) R.A. Sanchez-Delgado und O.L. De Ochoa, J. Mol. Cat. 6, 303 (1979).
- 82) eigene Beobachtung, $\delta^{11}\text{B}$ 23.6, $\delta^1\text{H}$ 8.3 - 7.1 m; -5.4 t.
 $^2\text{J}(\text{}^1\text{H}^{31}\text{P}) = 16.6 \text{ Hz}$.
- 83) M. Kumuda, Y. Kiso und M. Umeno, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 611 (1970).

- 84) S. Tahahashi, T. Shibano und N. Hagihara, Chem. Comm. 161 (1969).
- 85) K. Yamamoto, T. Hayashi und M. Kumuda, J. Organomet. Chem. 28, C37 (1971).
- 86) C. Bauer, J. Plank, w. Kalcher, D. Speth, M.L. Ziegler und W.A. Herrmann, Angew. Chem. 93, 212 (1981).
- 87) Lit. 55, S. 316.
- 88) E.F. Knights und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 90, 5291 (1968).
- 89) J.L. Speier, J.A. Webster und G.H. Barnes, J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957).
- 90) W. Moll, Chemistry and Technology of Silicones, Acad. Press, New York 1968.
- 91) M. Hara, K. Ohno und M. Umeno, J. Chem. Soc., Chem. Comm 247 (1971).
- 92) J.W. Ryan und J.L. Speier, J. Am. Chem. Soc. 86, 895 (1976).
- 93) R.A. Benkeser und R.F. Cunico, J. Organomet. Chem. 6, 441 (1966).
- 94) vgl. Lit. 55, Tab. 6.5, S. 387.
- 95) R.A. Benkeser und R.A. Hickner, J. Am. Chem. Soc. 80, 5298 (1958).
- 96) A.J. Chalk, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1207 (1969).
- 97) C.S. Cundy, R.M. Kingston und M.F. Lappert, Adv. Organomet. Chem. 11, 304 (1973).
- 98) J.F. Harrod und C.A. Smith, J. Am. Chem. Soc. 92, 2699 (1970).
- 99) D. Männig und H. Nöth, J. Organomet. Chem. 275, 169 (1984).
- 100) B.D. James, R.K. Nanda und M.G.H. Wallbridge, Inorg. Chem. 6, 1979 (1967).
- 101) R. Köster, Angew. Chem. 69, 94 (1957).
- 102) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoekstra und L.R. Rapp, J. Am. Chem. Soc. 75, 199 (1953).
- 103) H. Nöth und H. Beyer, Chem. Ber. 93, 928 (1960).
- 104) D.L. Chamberlain, US Pat. 3,029,128 (Apr. 10, 1962).
- 105) J. Plešek und S. Heřmanek, Collect. Czech. Chem. Comm. 31, 3845 (1966).

- 106) E. Wiberg, H. Nöth und R. Hartwimmer, Z. Naturforsch. 10b, 295 (1955).
- 107) W. Hieber und W. Hübel, Z. Elektrochem. 57, 235 (1953).
- 108) J.A. Labinger und K.A. Komadina, J. Organomet. Chem. 155, C25 (1978).
- 109) J.C. Green, S.E. Jackson und B. Higginson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 403 (1975).
- 110) R.A. Schunn, in Transition Metal Hydrides, Earl L. Muetterties Hrsg., Marcel Dekker, New York 1971, S. 238.
- 111) T.J. Marks und J.R. Kolb, Chem. Rev. 77, 263 (1977).
- 112) B.D. James und M.G.H. Wallbridge, Prog. Inorg. Chem. 11, 99 (1970).
- 113) Lit. 1, Bd. 6, S. 897.
- 114) J.E. Bercaw und H.H. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc. 91, 7301 (1969).
- 115) T.N. Sorrell, Tetrahedron Lett. 50, 4985 (1978).
- 116) M.V. Baker und L.D. Field, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 996 (1984).
- 117) P.W. Frost, J.A.K. Howard und J.L. Spencer, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1362 (1984).
- 118) H.I. Schlesinger und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 75, 219 (1953).
- 119) H. Nöth, Angew. Chem. 73, 371 (1961).
- 120) B.D. James und B.E. Smith, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 4, 461 (1974).
- 121) M.D. Curtis, L.G. Bell und W.M. Butler, Organomet. 4, 701 (1985).
- 122) R. K. Nanda und M.G.H. Wallbridge, Inorg. Chem. 3, 1798 (1964).
- 123) B.D. James, R.K. Nanda und M.G.H. Wallbridge, J. Chem. Soc. (A) 182 (1966).
- 124) T.J. Marks und J.R. Kolb, J. Am. Chem. Soc. 97, 3397 (1975).
- 125) G.L. Hillhouse und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 106, 5472 (1984).
- 126) K. Andrä und E. Hille, Z. Naturforsch. 24b, 169 (1969)

- 127) eigene Messungen
- 128) R.E. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 198 (1970).
- 129) H. Beall und C.H. Bushweller, Chem. Rev. 73, 465 (1973).
- 130) R.B. King, Organometallic Syntheses, Academic Press, New York 1965, Bd. 1.
- 131) T.J. Marks, W.J. Kennelly, J.R. Kolb und L.A. Shimp, Inorg. Chem. 11, 2540 (1972).
- 132) N. Davies, B.D. James und M.G.H. Wallbridge, J. Chem. Soc. (A) 2601 (1969).
- 133) Lit. 112, S. 208.
- 134) V.V. Volkov, E.V. Sobolev, Z.A. Grankina und I.S. Kalinina, Russ. J. Inorg. Chem. 13, 343 (1968).
- 135) D.C. Moody und J.D. Odom, J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 533 (1979).
- 136) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1975, S. 131.
- 137) T. Moeller, J. Chem. Educ. 47, 417 (1970).
- 138) J.J. Katz und E. Rabinowitch, The Chemistry of Uranium, Mc Graw Hill, New York 1951, S. 552.
- 139) E.R. Bernstein, T.A. Keiderling, S.J. Lippard und J.J. Mayerle, J. Am. Chem. Soc. 94, 2552 (1972).
- 140) R.R. Rietz, M.M. Edelstein, H.W. Ruben, D.H. Templeton und A. Zalkin, Inorg. Chem. 17, 658 (1978).
- 141) H.J. Wasserman, D.C. Moody und R.R. Ryan, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 532 (1984).
- 142) H.J. Wasserman, D.C. Moody, R.T. Paine, R.R. Ryan und K.V. Salazar, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 533 (1984).
- 143) B.G. Segal und S.J. Lippard, Inorg. Chem. 17, 844 (1978).
- 144) E.R. Bernstein, W.C. Hamilton, T.A. Keiderling, S.J. La Placa, S.J. Lippard und J.J. Mayerle, Inorg. Chem. 11, 3009 (1972).
- 145) D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber und U. Wietelmann, Angew. Chem., im Druck
- 146) U. Wietelmann, unveröffentlichte Ergebnisse, 1984.
- 147) D.W. Hart und J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 96, 8115 (1974).

- 148) H. Prigge, Dissertation, Universität München, 1983.
- 149) L.S. Bartell und F.B. Clippard, Inorg. Chem. 9, 2439 (1970).
- 150) H. Nöth, R. Staudigl und H.-U. Wagner, Inorg. Chem. 21, 706 (1982).
- 151) C. Airolidi, D.C. Bradley, H. Chudzynska, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik und P.R. Rathby, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2010 (1980).
- 152) R.v. Bynum, W.E. Hunter, R.D. Rogers und J.L. Atwood, Inorg. Chem. 19, 2368 (1980).
- 153) K. Hedberg und A.J. Stosick, J. Am. Chem. Soc. 74, 954 (1952).
- 154) J. Kopf, H.J. Vollmer und W. Kaminsky, Cryst. Struct. Comm. 9, 985 (1980); G.P. Pez, C.F. Putnik, S.L. Snib und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 101, 6933 (1979); S.B. Jones und J.L. Petersen, Inorg. Chem. 20, 2889 (1981).
- 155) H. Nöth, R. Staudigl und W. Storch, Chem. Ber. 119, 3025 (1981).
- 156) H.C. Clark, K.R. Dixon und W.J. Jacobs, J. Am. Chem. Soc. 90, 2259 (1968).
- 157) K.C. Nainan und G.E. Ryschkewitsch, Inorg. Chem. 8, 2671 (1969).
- 158) K.C. Dewhirst, W. Kein und C.A. Reilly, Inorg. Chem. 7, 546 (1968).
- 159) T.R. Durkin und E.P. Schram, Inorg. Chem. 11, 1054 (1972).
- 160) E. Muylle, G.P. van der Kelen und E.G. Claeys, Spectrochim. Acta, 32A, 1149 (1976).
- 161) A.J. Chalk und J.F. Harrod, J. Am. Chem. Soc. 87, 1133 (1965).
- 162) W. Hieber und H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 29 (1937).
- 163) H.-W. Chen, W.L. Jolly, J. Kopf und T.H. Lee, J. Am. Chem. Soc. 101, 2607 (1979).
- 164) G.A. Carriedo, G.P. Elliott, J.A.K. Howard, D.B. Lewis und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1585 (1984).

- 165) Lit. 1, Kap. 26, S. 791.
- 166) J.A. Connor, P.D. Rose und R.M. Turner, J. Organomet. Chem. 55, 111 (1973).
- 167) J.A. Connor, J.P. Day und R.M. Turner, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 108 (1976).
- 168) J.A. Connor, J.P. Day und R.M. Turner, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 283 (1976).
- 169) E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dotz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. 16, P29 (1969).
- 170) G.-X. Zheng und M. Jones, J. Am. Chem. Soc. 105, 6487 (1983).
- 171) H. Meerwein, Angew. Chem. 60A, 78 (1948).
- 172) G.D. Buckley und N.H. Ray, J. Chem. Soc. 3701 (1952).
- 173) K. Bittner, unveröffentlichte Ergebnisse, 1985.
- 174) D.F. Grant, R.C.G. Killeen und J.C. Lawrence, Acta Cryst. B25, 377 (1969).
- 175) S. Calogero, G. Valle und U. Russe, J. Organomet. Chem. 228, C79 (1982).
- 176) S. Calogero, G. Valle und U. Russe, Organomet. 3, 1205 (1984).
- 177) F. Hein und H.L. Pruefer, Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin 7/8, 381 (1961); CA 57, 16649f.
- 178) O. Ermer, Aspekte von Kraftfeldrechnungen, W. Bauer Verlag, München 1981.
- 179) D. Boeckh, Dissertation, Universität München 1985.
- 180) Lit. 148, S. 45.
- 181) W. Becker, W. Beck, H. Noth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 105, 2443 (1972).
- 182) H. Nöth, pers. Mitteilung, 1985.
- 183) H. Hess, Acta Cryst. B25, 2342 (1969).
- 184) G. Simandi, unveröffentlichte Ergebnisse, 1984.
- 185) J.P. Fackler und Wm.J. Zegarski, J. Am. Chem. Soc. 95, 8566 (1973).
- 186) S.J. Lippard und S.M. Morehouse, J. Am. Chem. Soc. 91, 2504 (1969).
- 187) A.R. Siedle und J.H. Pignolet, Inorg. Chem. 20, 1949 (1981).

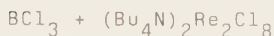
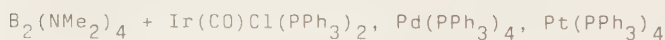
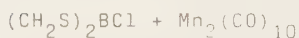
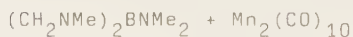
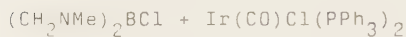
- 188) NMR and the Periodic Table, R.K. Harris und B.E. Mann
Hrsg., Academic Press, London 1978.
- 189) C. Glidewell und P.C. Liles, J. Chem. Soc., Chem.
Comm. 93 (1979).
- 190) B. Wrackmeyer, private Mitteilung, 1985.
- 191) M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959).
- 192) W. Rattay, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 193) D. Seyferth, G.B. Womack, L.-C. Song, M. Cowie und
B.W. Hames, Organomet. 2, 928 (1983).
- 194) C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 1 (1965).
- 195) S. Boocock und S.G. Shore, unveröffentlichte Ergebnisse,
1983.
- 196) A.R. Kane, L.J. Guggenberger und E.L. Muetterties,
J. Am. Chem. Soc. 92, 2571 (1970).
- 197) N.N. Greenwood, M.J. Hails, J.D. Kennedy und M. Thornton-
Pect, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1119 (1985).
- 198) J.W. Lott und D.F. Gaines, Inorg. Chem. 13, 2261 (1974).
- 199) D. Männig, C.K. Narula, H. Nöth und U. Wietelmann,
Chem. Ber., im Druck.
- 200) H. Nöth, M. Schwartz und S. Weber, Chem. Ber., im Druck.
- 201) N.R. Kunchur und M.R. Truter, J. Chem. Soc. 2551 (1958).
- 202) M.R. Truter, J. Chem. Soc. 997 (1960).
- 203) A.H. Guenther, J. Chem. Phys. 31, 1095 (1959).
- 204) G.A. Jeffrey und R. Shino, Acta Cryst. 12, 447 (1959).
- 205) J.A. Osborn und G. wilkinson, Inorg. Synth. 10, 67 (1967).
- 206) Lit. 52, S. 18.
- 207) J. Beres, A. Dodds, A.J. Morabito und R.M. Adams,
Inorg. Chem. 10, 1072 (1971).
- 208) P.C. Wailes und H. Weigold, J. Organomet. Chem. 24,
405 (1970).
- 209) P.K. Freeman, D.M. Balls und D.J. Brown, J. Org. Chem.
33, 2211 (1968).
- 210) N. Ahmad, J.J. Levison, S.D. Robinson und M.F. Uttley,
Inorg. Synth. 15, 59 (1974).
- 211) O. Diels und K. Alder, Annalen 460, 119 (1928).
- 212) D. Evans, J.A. Osborn und G. Wilkinson, Inorg. Synth.
11, 99 (1968).

- 213) J.S. Merriam und K. Niedenzu, Inorg. Synth. 17, 164 (1977).
- 214) E.F. Knights und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 90, 5280 (1968).
- 215) Lit. 210, S. 45.
- 216) J.P. Collman, D.L. Sears, und M. Kubota, Inorg. Synth. 11, 101 (1968).
- 217) J.P. Collman, N.W. Hoffman und J.W. Hosking, Inorg. Synth. 12, 8 (1970).
- 218) R. Ugo, F. Carlati und G. La Monica, Inorg. Synth. 11, 105 (1968).
- 219) D.R. Coulson, Inorg. Synth. 13, 121 (1972).
- 220) D.M. Blake und D.M. Roundhill, Inorg. Synth. 18, 120 (1978).
- 221) D. Drew und J.R. Doyle, Inorg. Synth. 13, 47 (1972).
- 222) G. Giordano und R.H. Crabtree, Inorg. Synth. 19, 218 (1979).
- 223) J.J. Levison und S.D. Robinson, Inorg. Synth. 13, 108 (1972).
- 224) G. Booth und J. Chatt, J. Chem. Soc. 3238 (1965).
- 225) Lit. 136, S. 1028.
- 226) P.S. Hallman, F.A. Stephenson und G. Wilkinson, Inorg. Synth. 12, 238 (1970).
- 227) Lit. 211, S. 53.
- 228) J.C. Bailar und H. Itatani, Inorg. Chem. 4, 1618 (1965).
- 229) E.O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
- 230) H.-W. Wanzlick und H.-J. Kleiner, Angew. Chem. 73, 493 (1961).
- 231) L.H. Thomas, J. Chem. Soc. 820 (1946).
- 232) Frühere Darstellungen durch die Reaktionen von $C_6H_4O_2SO$ mit BCl_3 (J. Charalambous, H.J. Davies, M.J. Frazer und W. Gerrard, J. Chem. Soc. 1505 (1962)) oder $C_6H_4(OH)_2$ mit BCl_3 (W. Gerrard, M.F. Lappert und B.A. Mountfield, J. Chem. Soc. 1529 (1959)).
- 233) L.J. Paridon und G.E. McWood, J. Chem. Phys. 63, 1997 (1959).

- 234) H.W. Steinberg, I. Wender und M. Orchin, Inorg. Synth.
5, 192 (1957).
- 235) M.J. Doyle, M.F. Lappert, P.L. Pye und P. Terreros,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2355 (1984).
- 236) M. Wieber und W. Künzel, Z. anorg. allg. Chem. 403,
107 (1974).

G Anhang

Reaktionen, die nicht zu einer Bor-Metall-Bindung führten :



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Detlef Männig
Geburtsdatum	5.2.1960
Geburtsort	Essen
Eltern	Manfred Männig, Rechtsanwalt und Notar Hildegard Männig, geb. Prinz

Ausbildung

Schulausbildung	1966-69 Bardeleben-Grundschule in Essen 1969-78 Alfred-Krupp-Gymnasium in Essen, Abschluß Allgemeine Hochschulreife
Studium	WS 1978/79 - SS 1981 Grundstudium Chemie an der Rheinischen Friedrich- Wilhelms-Universität in Bonn WS 1981/82 - SS 1982 Hauptstudium Chemie an der Yale Universität in New Haven, U.S.A., Master of Science Oktober - Dezember 1982 Weizmann- Institut in Rehovot, Israel Seit Januar 1983 Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität in München unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Nöth

Berufstätigkeit

	WS 1981/82 - SS 1982 Praktikums- Assistent an der Yale Universität Seit Januar 1983 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorga- nische Chemie der Universität München
--	---

Promotion

	20. August 1985
--	-----------------

